

N° d'enregistrement

au C.N.R.S.

A.O. 6746

THESE DE DOCTORAT D'ETAT ES SCIENCES PHYSIQUES

présentée

A. L'UNIVERSITE - PARIS VI

par

Claude BARBARA

pour obtenir

le grade de Docteur ès-Sciences

Sujet : LES YNAMINES - SYNTHÈSE GÉNÉRALE. REACTIVITÉ : CYCLOADDITION,
ADDITION DE COMPOSÉS À HYDROGÈNE MOBILE.

Soutenue le 10 mai 1972 devant la Commission d'Examen

Mr. H. NORMANT

Président

Mlle J. FICINI

Examineurs

Mr. J.J. BASSELIER

Mr. H.G. VIEHE

THESE DE DOCTORAT D'ETAT ES SCIENCES PHYSIQUES

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES DE PARIS

par

Claude BARBARA

pour obtenir

le grade de Docteur és-Sciences

Sujet : LES YNAMINES - SYNTHÈSE GÉNÉRALE. REACTIVITÉ : CYCLOADDITION,
ADDITION DE COMPOSÉS À HYDROGÈNE MOBILE.

Soutenue le 1972 devant la Commission d'Examen

Mr. H. NORMANT	Président
Mlle J. FICINI	Examineurs
Mr. J.J. BASSELIER	
Mr. H.G. VIEHE	



Qu'il me soit permis d'exprimer ma respectueuse gratitude à Mademoiselle J. FICINI, Professeur, qui a dirigé cette thèse avec la plus constante attention, et qui n'a cessé tout au long de ce travail de me prodiguer ses précieux conseils.

Je la remercie bien vivement d'avoir su me communiquer par son exemple, le goût de l'enseignement et de la recherche.

Je suis respectueusement reconnaissant à Monsieur le Professeur H. NORMANT, Membre de l'Institut, de m'avoir fait l'honneur de présider le jury de cette thèse, et d'avoir toujours manifesté un vif intérêt pour mon travail.

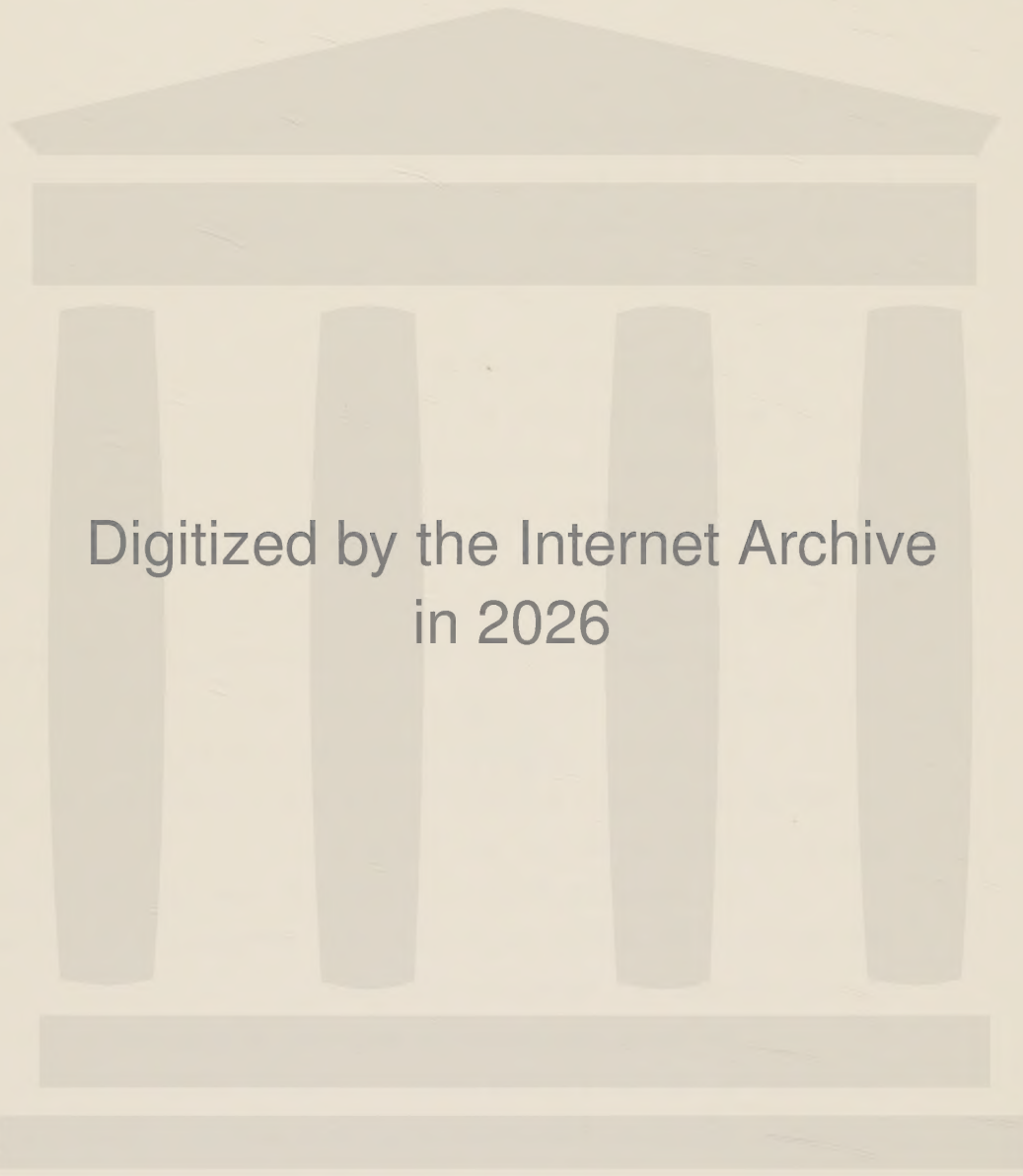
Je remercie sincèrement Messieurs les Professeurs H.G. VIEHE et J.J. BASSELIER, d'avoir bien voulu juger ce travail.

J'exprime toute ma gratitude à Monsieur le Professeur P. MAITTE de m'avoir accueilli dans son Laboratoire pendant les deux premières années de ce travail.

Je remercie Monsieur DORME et ses Collaborateurs, ainsi que Monsieur LE QUERE, pour leur aide efficace à la détermination des structures des composés nouveaux.

Je tiens également à exprimer à tous mes camarades de Laboratoire, et particulièrement à Madame DUREAULT et Monsieur D'ANGELO, toute ma reconnaissance pour l'aide amicale qu'ils m'ont apportée.

Je remercie ma Famille, mes camarades et amis pour leurs témoignages de sympathie, qui m'ont beaucoup aidé lors de la réalisation de ce travail.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547103_0004

a) Etude physicochimique	49
b) Détermination chimique de la structure.....	50
c) Etude aux rayons-X.....	52
d) Essai d'interprétation	53
B- Etude de l'énamine $(CH_3)_2CH-CCl=CH-N(C_6H_5)_2$	55
III - Synthèse de diynediamines.....	57
A- Synthèse du bis N,N-diphénylamino butadiyne par action du butyllithium.....	57
B- Synthèse de diynediamines par oxydation duplica- tive des ynamines vraies.....	59
-Partie expérimentale.....	61
-Bibliographie.....	76
<u>CHAPITRE 3 - REACTIVITE DES YNAMINES.....</u>	78
-Introduction.....	79
I - Cycloaddition de la N,N-diethyl phényl éthyne amine avec l'acétylène dicarboxylate de méthyle...	80
II - Addition des alcools sur les ynamines.....	82
A- Addition des alcools allyliques.....	83
a) Alcools allyliques primaires.....	85
b) Alcools allyliques secondaires.....	89
B- Addition d'alcools saturés secondaires: utiliza- tion des ynamines comme agent de déshydratation.	91
C- Addition d'alcool allylique tertiaire, phénol: dimérisation des ynamines.....	94
D- Addition d'alcool cyclopropanique et d'amine allylique: thermolyse des adduits obtenus.....	97
-Partie expérimentale.....	99
-Bibliographie.....	118
<u>CONCLUSION</u>	121
Formules chapitre 1.....	122
Formules chapitre 2.....	123
Formules chapitre 4.....	124

T A B L E d e s M A T I E R E S

<u>INTRODUCTION</u>	1
-Bibliographie.....	2
<u>CHAPITRE 1</u> -UNE SYNTHÈSE GÉNÉRALE DES YNAMINES.....	3
-Introduction.....	4
-Une synthèse générale des ynamines.....	8
I-Préparation des N,N-dialkylamino phénylacétylènes....	9
II-Obtention des aminoacétylures de lithium: synthèse des ynamines vraies et substituées.....	11
A- Synthèse des ynamines substituées.....	14
a) Synthèse des ynamines $R-C\equiv C-N(C_6H_5)(CH_3)$	15
b) Synthèse des ynamines $R-C\equiv C-N(C_2H_5)_2$	16
B- Synthèse des ynamines vraies.....	17
C- Hydroxyalcoylation : synthèse du N,N-diphénylamino éthynyl diphényl carbinol.....	20
III-Synthèse d'une halogénoynamine $Cl-C\equiv C-N(C_2H_5)_2$	20
IV -Données spectroscopiques IR et RMN des ynamines....	23
-Partie expérimentale.....	25
-Bibliographie.....	42
<u>CHAPITRE 2</u> - ACTION DES REACTIFS DE GRIGNARD SUR LES ENAMINES POLYCHLOREES : SYNTHÈSE D'UNE ÉNEYNEDIAMINE ET DE DIYNEDIAMINES.....	45
-Introduction.....	46
I-Action des réactifs de Grignard sur les énamines polychlorées.....	46
II-Synthèse d'une éneynediamine.....	48
A- Etude de l'éneynediamine.....	49

I N T R O D U C T I O N

Les ynamines $R-C\equiv C-N<$ sont des amines particulières ; où l'azote est directement lié à un carbone acétylénique.

Encore pratiquement inconnues il y a une dizaine d'années elles ont suscité depuis un intérêt croissant, comme en témoignent les nombreux travaux dont elles font l'objet (1).

Leur grande réactivité due à la présence de l'azote sur la triple liaison a fait de ces composés des agents de synthèse intéressants.

Ces amines s'insèrent dans une famille connue de dérivés acétyléniques, dont l'hétéroatome (X,O,S,P,etc...) (2) est attaché à la triple liaison carbone-carbone. Elles font également partie de la famille des amines insaturées. (3)

Cette double appartenance confère aux ynamines une réactivité plus grande que celle des hétéroacétyléniques, qui possèdent le degré d'oxydation des acides, et différente des énamines qui ont le degré d'oxydation des cétones.

Nous avons réalisé une synthèse générale de ces intéressants dérivés, synthèse que nous décrirons dans le premier chapitre. Le deuxième chapitre sera consacré à la synthèse d'ynamines particulières, les eneyne-diamines et les diyne-diamines. La réactivité des ynamines sera étudiée dans le dernier chapitre, plus particulièrement leur cycloaddition, et leurs réactions d'addition avec des composés à hydrogène mobile.

BIBLIOGRAPHIE INTRODUCTION

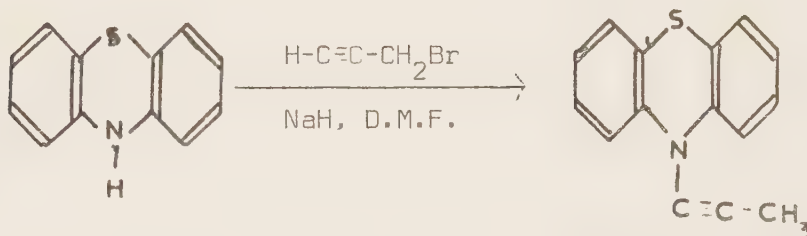
- 1) a) H. G. VIEHE, Revue générale - Angew. chem.-1967, 79, 744.
b) H. G. VIEHE, Chemistry of Acétylènes, Marcel Dekker, New-York, -1969
- 2) a) J.F. ARENS, revue d'ensemble - Advances in organic chemistry, interscience publishers, New-York 1960 vol. II P. II7
b) W. WOSQUIL et J.F. ARENS, rec. Trav.Chim. Pays-Bas, 1962,81, 993
- 3) a) J. SZMUSZKOVICZ Revue d'ensemble - advances in organic chemistry interscience publishers, New-York, 1963, Vol.IV, P 1.
b) A.G. COOK, énamines : synthèses, structures and réactions, Marcel Dekker, New-York, 1969.

CHAPITRE 1

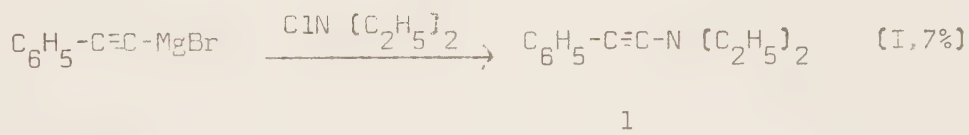
UNE SYNTHÈSE GÉNÉRALE DES YNAMINES

INTRODUCTION

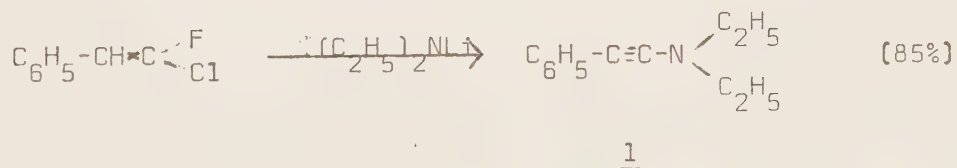
Bien que les familles des alcoxy et alkylthioacétylènes soient très connues [2], ce n'est qu'en 1958 que la première des ynamines est fortuitement préparée [3].



En 1960, WOLF et KOWITZ essaient la première synthèse du N,N-diéthylamino-1 phényl-2 acétylène, mais le rendement est faible. [4]

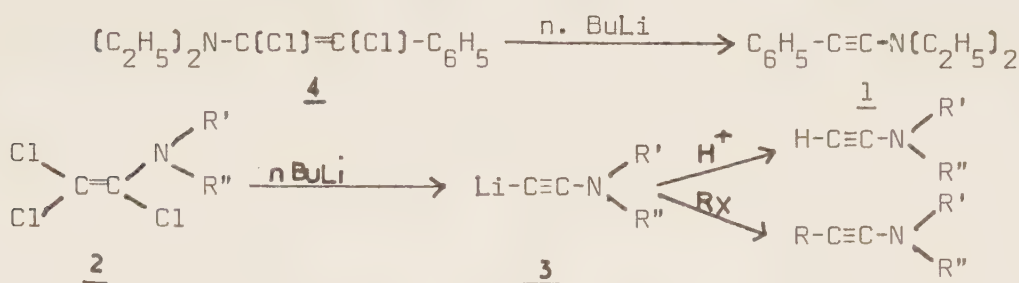


En 1963, VIEHE [5] publie une synthèse de cette même ynamine à partir du chloro-1 fluoro-1 phényl-2 éthylène. Le rendement est excellent,



Nous avons décrit peu de temps après une nouvelle voie d'accès à cette même ynamine 1 et apporté une méthode de synthèse générale des ynamines mettant à profit la réaction des sels de lithium d'aminoacétylènes tels que 3 vis-à-vis de substrats électrophiles variés.

La protonation de 2 conduit aux ynamines vraies inconnues à l'époque, l'alcoylation de 2 engendre les ynamines alcoylées au carbone par le radical choisi.

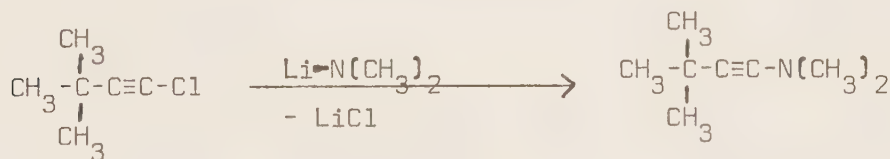


De nombreuses synthèses furent décrites par la suite (1) dont les principales peuvent être schématisées selon trois grands types de réaction.

A) Par réaction de substitution sur les acétyléniques hétérosubstitués.

Les dialkylamidures de lithium, les amines secondaires ou tertiaires peuvent par une réaction globale de substitution sur les hétéroacétyléniques ou leurs précurseurs, conduire aux ynamines.

VIEHE et ses collaborateurs (5,7), puis T. CUVIGNY et H. NORMANT, (8) utilisèrent cette méthode en partant de polyhalogénoalkanes, alkènes ou d'halogénoacétyléniques.



Les amines tertiaires peuvent dans certains cas remplacer l'amidure de lithium en donnant de bons résultats (7_{a,c}, 9).

Les amines secondaires sont également utilisées dans le cas particulier du chlorocyanoacétylène pour obtenir les cyanoynamines (10).



MONTIJN, HARRYMAN et BRANDSMA [11] proposent une synthèse des ynamines substituées aliphatiques, à partir des éthers acétyléniques correspondants, par substitution du groupement **alcoxy** par le dialkylamidure de lithium.



B) Par réaction d'élimination.

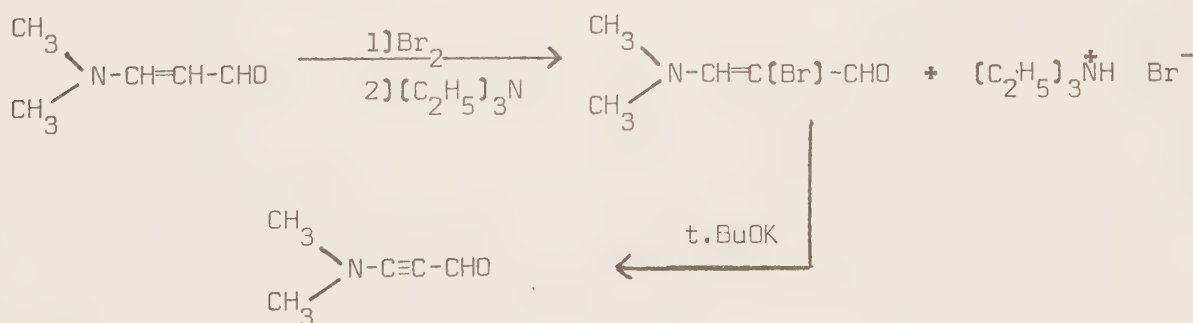
a) Elimination de substrats aminés di ou tri-halogénés

La création de la triple liaison par déshalogénéation ou déshydrohalogénéation d'amines halogénées, est une bonne voie d'accès aux ynamines.

La chloration des amides tertiaires par le pentachlorure de phosphore fournit un substrat gem-dihalogéné donnant, par élimination des éléments de HCl à l'amidure de lithium, les amines α - β acétyléniques [12]



GAIS, HAFNER, NEUENSCHWANDER broment et débromhydratent des amines fonctionnelles. [13]

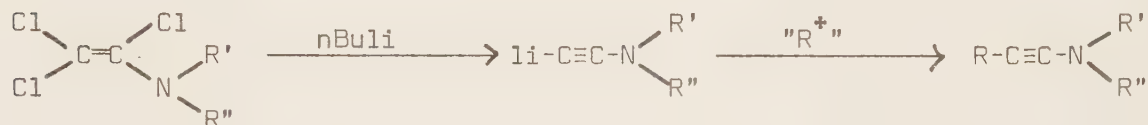


Notre réaction à partir des énamines dichlorées est une réaction de ce type.



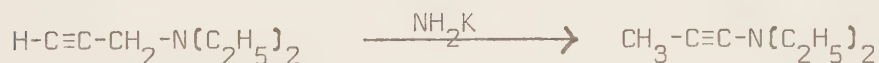
b) Elimination suivie de substitution.

Cette méthode très générale, quels que soient les radicaux portés par l'azote, permet par alcoylation des aminoacétylures d'accéder à des ynamines variées où le radical R peut être porteur de groupements fonctionnels [I4, I5, I6, I7].



c) Par réaction d'isomérisation.

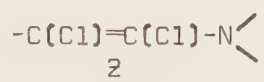
L'isomérisation des dialkylamino- 1 propyne-2 en dialkylamino-1 propyne-1 a permis d'accéder facilement aux méthylynamines [3,9,I8] dont l'une est actuellement commercialisée [I9].



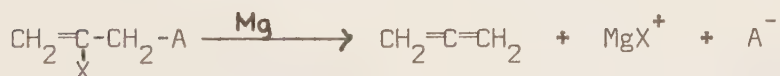
mais cette réaction n'a pu être étendue qu'à quelques cas particuliers[20].

SYNTHESE GENERALE DES YNAMINES

La synthèse acétylénique que nous proposons repose dans une première étape sur une réaction d'élimination d'halogènes d'un substrat chloré vinylique du type 2



En effet, l'action des métaux sur des halogènes vinyliques placés en position β d'un hétéroatome A ne donne pas, sauf cas particuliers, un organométallique stable, si A est un halogène ou un oxygène, mais engendre l'acétylénique ou l'allénique correspondant par expulsion de A^- [21]



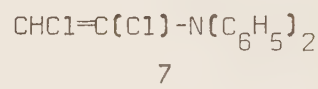
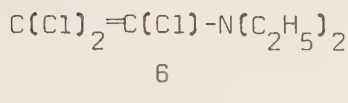
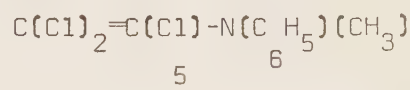
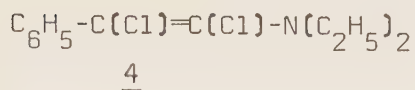
La réaction d'élimination de A^- n'a pas lieu par contre, dans le cas où A est un atome d'azote [22].



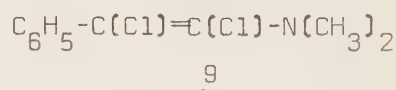
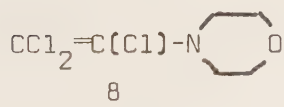
L'enchaînement des dichloroénamines 2 était favorable à une réaction d'élimination d'halogènes, conservant l'azote sur la triple liaison formée.



Ces énamines 2 avaient été décrites par SPEZIALE et COLL. [23] L'intéressante réaction qui permet de les préparer à partir des chloroamides correspondantes nous offrait entr'autres le choix des dérivés suivants:



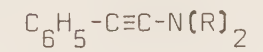
Cette réaction très générale, quels que soient les groupements portés par l'azote, nous a permis de préparer d'autres énamines, en particulier:



L'énamine 4 a retenu tout d'abord notre attention, elle conduit, en effet, par élimination de deux atomes de chlore au N,N-diéthylamino-2 phénylacétylène 1 déjà décrit.



-I- PREPARATION des N,N-DIALKYLAMINO PHENYLACETYLENES

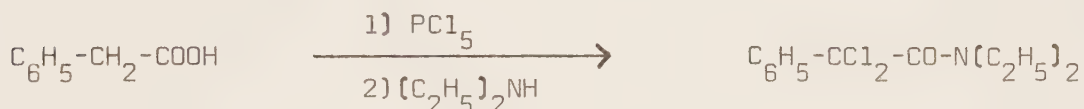


Les métaux, tels que le Mg, Zn, Na sont des réactifs classiques capables de déshalogéner les substrats porteurs de chlores vicinaux. Dans notre cas, les métaux réagissent très violemment sur l'énamine 4, mais n'engendrent que des traces de l'ynamine attendue, avec une polymérisation importante du milieu réactionnel. Nous avons dû abandonner l'action des métaux pour celle des organolithiens.

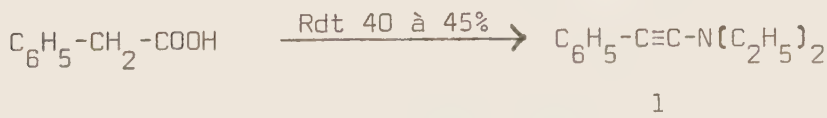
D'une façon générale le mécanisme de β élimination des dihalogénovinyles par les organolithiens suppose une attaque initiale de l'halogène [réaction d'échange halogène-métal] accompagnée de l'expulsion de l'ion halogénure. Le butyllithium sur l'énamine 4 provoque l'élimination attendue et conduit avec un rendement excellent au N,N-dialkyl-amino phénylacétylène $C_6H_5-C\equiv C-N(C_2H_5)_2$ 1 avec formation de chlorure de butyle.



La dichloro énamine 4 a été préparée selon SPEZIALE [23b] par la suite de réactions suivantes:



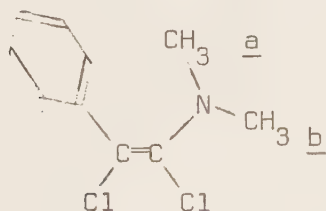
Le rendement global de la synthèse de l'ynamine 1 à partir de l'acide phénylacétique est donc de l'ordre de 40 à 45 %



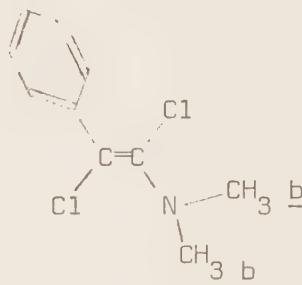
L'analyse élémentaire et les constantes physiques de cette ynamine sont consignées dans la partie expérimentale/. Très réactif vis-à-vis des agents polaires, ce composé se présente sous forme d'une huile et peut être conservé longtemps, à l'abri de l'air et de l'humidité.

Le N,N-diméthylamino phénylacétylène est également préparé avec un rendement global équivalent, bien que l'ynamine soit formée à partir de l'énamine 9 avec un rendement plus faible (60%). En effet, la dichloro-énamine 9 est obtenue presque quantitativement (90 à 95%) par action de la tributylphosphine sur l'amide chlorée $C_6H_5-CCl_2-CO-N(CH_3)_2$

L'énamine 9 est un mélange 50 / 50 des isomères cis et trans, mélange mis en évidence en spectrographie RMN. la rotation du groupement diméthylamino n'est pas libre (c'est aussi le cas des amides). L'isomère cis présente un méthyle a proche du phényle et déplacé vers les champs faibles.



9 cis



9 trans

-II- OBTENTION DES AMINOACÉTYLURES DE LITHIUM 3 $Li-C\equiv C-N \begin{matrix} R' \\ R'' \end{matrix}$

SYNTHÈSE DES YNAMES VRAIES ET SUBSTITUÉES

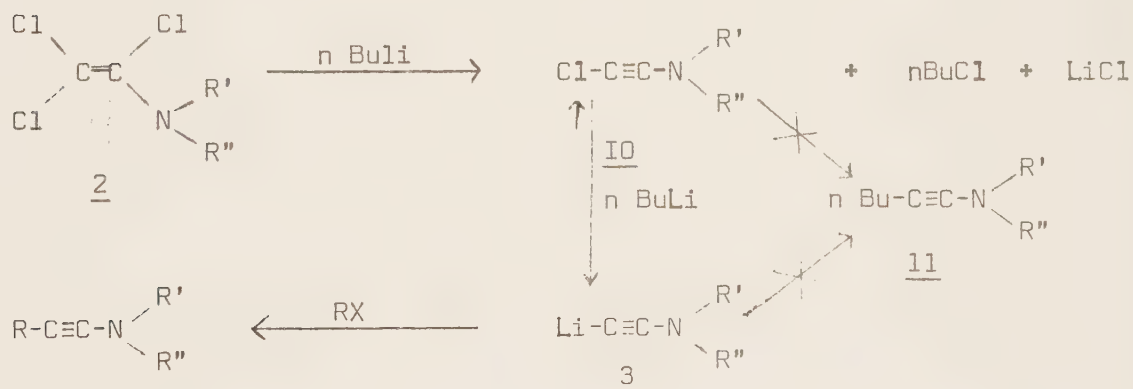
Les trihalogénoénamines du type 2 $CCl_2=C(Cl)-NR'R''$ devaient par β élimination de deux atomes de chlore par les lithiens conduire aux ynamines. Mais dans ce cas, l'aminoacétylénique 10 obtenu est une ynamine très particulière, dans laquelle le carbone acétylénique est substitué par un halogène. La chloroynamine 10 peut subir une réaction d'échange halogène métal conduisant au sel de lithium 3 ou une réaction de substitution sur le carbone acétylénique conduisant à l'ynamine substituée au carbone par un radical alcoyle (par exemple 11).

La compétition entre ces deux réactions est à priori en faveur de la réaction d'échange halogène - métal, puisque, d'une part, on sait que les substitutions d'halogènes acétyléniques sont difficiles et que,

d'autre part l'anion porté par le carbone sp de 3 est plus stable que l'anion porté par le carbone sp₃ du BuLi (24).

Pour que l'ainoacétylure de Li 3 puisse être utilisé en synthèse organométallique, il fallait qu'il ne réagisse pas selon un processus type réaction de WORTZ, sur le chlorure de butyle formé en même temps que lui. Une telle réaction aurait conduit, en effet, à une ynamine substituée par un radical butyle telle que 11, mais on sait que les organométalliques acétyléniques réagissent plus difficilement que les saturés sur les halogénures d'alcoyles. ^{-ψψ}

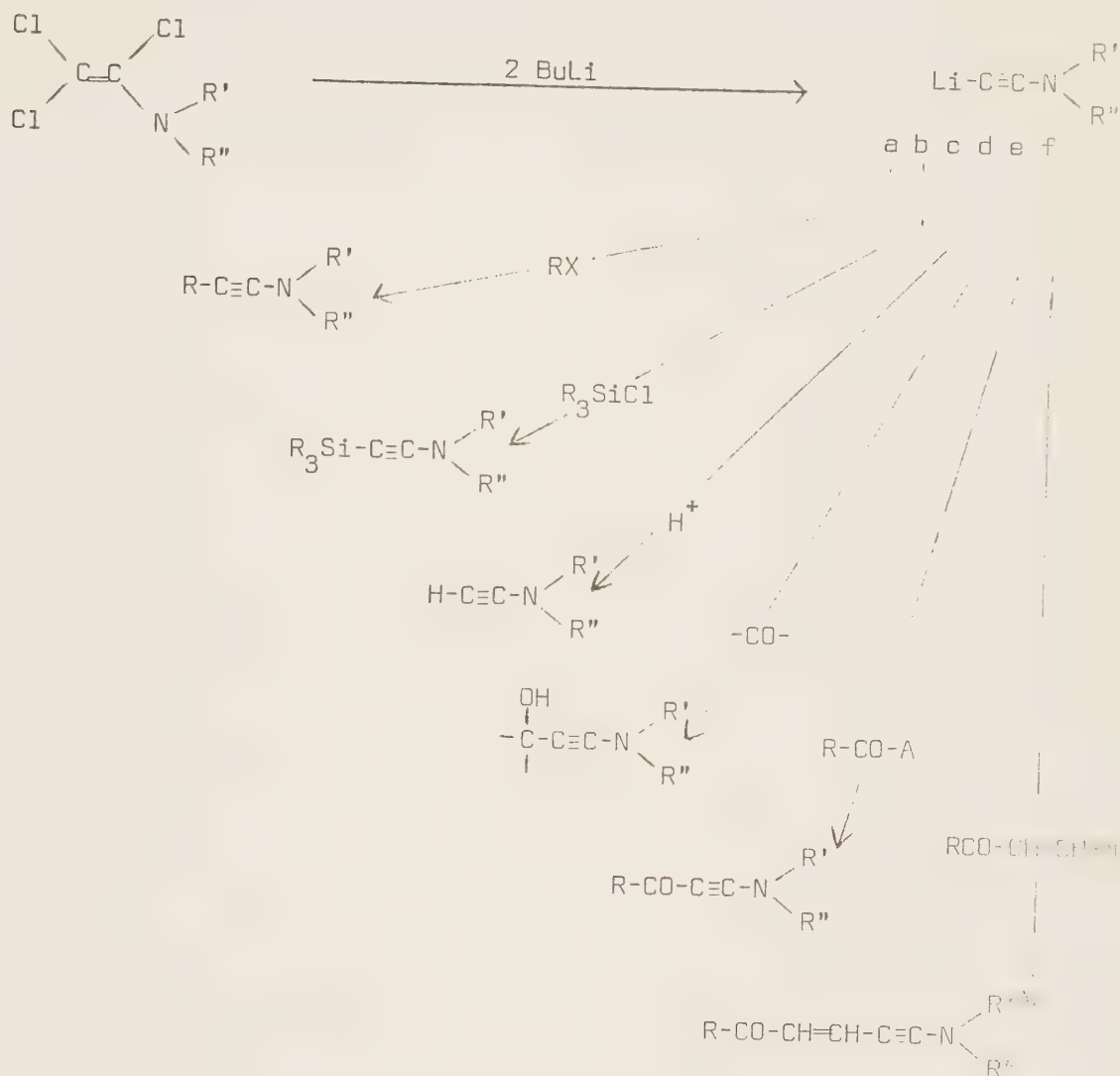
L'ainoacétylure de lithium 3 n'est en fait pas alcoylé par le chlorure de butyle. Nous avons mis à profit la plus grande réactivité des dérivés bromés ou tosylés, pour réaliser l'alcoylation de 3 par des radicaux variés en présence de chlorure de butyle.



Les aminoacétylures de type 3 ont été également opposés à divers substrats électrophiles, protonation, addition sur les carbonyles, alcoylation, addition 1-4 sur les oléfines électrophiles (14,15,16,17)

-ψψ - Les dérivés métalliques de l'éthoxyacétylène ne réagissent bien avec les halogénures d'alcoyles qu'en milieu ammoniac liquide (25)

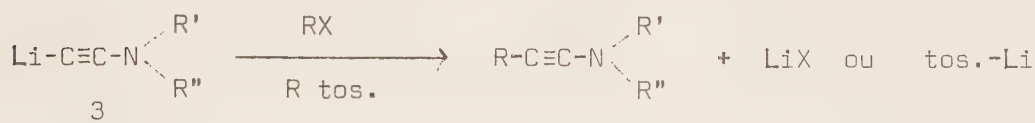
Le tableau ci-dessous nous donne quelques exemples de ces différents types de réaction



Nous étudierons les réactions a et c, et donnerons un exemple d'hydroxyalcoylation du type d. Les synthèses des silylynamines b et des ynamines fonctionnelles d, e, f, ont été réalisées dans notre Laboratoire. (15, 16, 17).

-A- Synthèse des ynamines substituées: $R-C\equiv C-N \begin{matrix} R' \\ R'' \end{matrix}$

Pour effectuer la dernière étape de la synthèse des ynamines à radicaux alcoyles variés (réaction de substitution) en présence de chlorure de butyle, il fallait utiliser, nous l'avons vu, les dérivés iodés, bromés ou les tosylates d'alcoyles.



Ces derniers réagissent sélectivement sur l'acétylure de lithium 3 à condition d'introduire dans le milieu réactionnel une certaine quantité d'hexaméthyl phosphotriamide (HMPT). Ce solvant aprotique très dissociant, permet d'augmenter considérablement le pouvoir nucléophile des bases en solvatant étroitement le cation associé [26]. Son emploi en chimie des organométalliques s'est révélé particulièrement fructueux, car ce solvant n'entre pas en réaction comme le ferait le diméthylsulfoxyde ou la diméthylformamide.

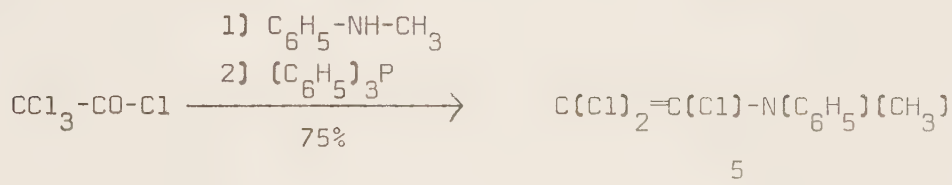
L'acétylure de lithium 3 est en grande partie soluble dans l'éther, cette solubilité permet de suivre aisément l'évolution de la substitution. Il présente en effet dans l'infra rouge une très forte bande de vibration $-C\equiv C-Li$ vers 2050 cm^{-1} , alors que les ynamines substituées absorbent fortement vers 2240 cm^{-1} ou 2220 cm^{-1} .

La réaction terminée, il n'est pas besoin de précipiter les éléments minéraux. Les rendements sont meilleurs et l'isolement des produits plus simple, si l'on distille directement sous bon vide le produit brut de la réaction. On évite ainsi l'hydrolyse des ynamines et l'entraînement du solvant HMPT. Nous avons constaté que ce solvant reste associé pour une grande part aux sels minéraux présents dans le milieu réactionnel lors de la distillation du produit brut. Il est connu d'ailleurs que ce solvant complexe facilement les sels de Ni, Mg, Ca, etc.....[27]

Nous avons préparé selon cette méthode un certain nombre d'ynamines: $R-C\equiv C-N(C_2H_5)_2$ et $R-C\equiv C-N(C_6H_5)(CH_3)$, en faisant réagir sur l'acétylure de lithium 3 soit un tosylate d'alcoyle, soit un dérivé halogéné [iodé, bromé primaire, secondaire ou allylique].

a) Synthèse des ynamines du type : $R-C\equiv C-N(C_6H_5)(CH_3)$

La trichloroénamine de départ 5 est préparée selon SPEZIALE [23a,e] à partir du chlorure de l'acide trichloroacétique avec un rendement d'environ 75%.



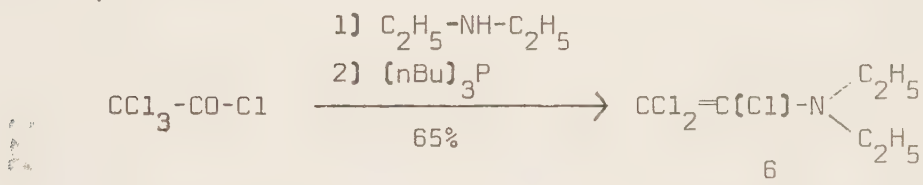
Les rendements en ynamines que nous avons obtenus sont consignés dans le tableau suivant. Ils sont calculés à partir de la chloroénamine 5

<u>YNAMINE R</u>	<u>AGENT d'ALCOYLATION</u>	<u>RENDEMENT %</u>
$CH_3-C\equiv C-N \begin{array}{l} \nearrow CH_3 \\ \searrow C_6H_5 \end{array}$	CH_3I	65
$C_3H_7-C\equiv C-N \begin{array}{l} \nearrow CH_3 \\ \searrow C_6H_5 \end{array}$	C_3H_7Br	61
$nC_4H_9-C\equiv C-N \begin{array}{l} \nearrow CH_3 \\ \searrow C_6H_5 \end{array}$	$C_4H_9Otos.$ C_4H_9Br	58 76
$CH_3-CH_2-\underset{\substack{ \\ CH_3}}{CH}-C\equiv C-N \begin{array}{l} \nearrow CH_3 \\ \searrow C_6H_5 \end{array}$	$CH_3-CH_2-\underset{\substack{ \\ CH_3}}{CH}-Br$	38 (Ψ)
$CH_2=CH-CH_2-C\equiv C-N \begin{array}{l} \nearrow CH_3 \\ \searrow C_6H_5 \end{array}$	$CH_2=CH-CH_2-Br$	75 (ΨΨ)

- (Ψ) Dans le cas du bromure de butyle secondaire, la substitution est accompagnée de 25% de la réaction concurrente d'élimination. Lorsque le dérivé bromé est cyclique, comme dans le cas du bromure de cyclohexyle, ou s'il est tertiaire, la réaction d'élimination devient totale.
- (ΨΨ) Le rendement donné ne correspond pas tout-à-fait au rendement en ynamine propre, car ce composé éthylénique et acétylénique est très fragile à la distillation.



La N,N-diéthyltrichloroénamine 6 est obtenue à partir du chlorure d'acide de l'acide trichloroacétique avec un rendement global de 65% (23_f).



Nous pouvons ainsi accéder aux ynamines dont l'azote est porteur de deux radicaux aliphatiques, elles sont plus réactives, de manipulation plus délicate, s'hydrolysent et se polymérisent plus facilement que les ynamines $R-C\equiv C-N(C_6H_5)(CH_3)$

De plus, dans ce cas, l'acétylure intermédiaire 3 est peu soluble dans l'éther et son évolution est moins aisée à suivre du cours de la réaction.

Les rendements observés sont consignés dans le tableau suivant, ils sont calculés à partir de la N,N-di éthyl-1 trichloro-2, 2, 1 éthylenyl-amine 6

<u>YNAMINE</u>	<u>Agent</u> d'alcoylation	<u>RENDEMENT %</u>	
		Méthode A	Méthode B
$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{N}\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$	CH_3I $\text{CH}_3-\text{Otos.}$	10 35	50
$\text{nC}_4\text{H}_9-\text{C}\equiv\text{C}-\text{N}\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$	$\text{C}_4\text{H}_9-\text{Otos.}$	35	
$\text{C}_6\text{H}_{13}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{N}\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$	$\text{C}_6\text{H}_{13}-\text{Br}$	30	

Lorsque $\text{R} = \text{CH}_3$, le rendement en ynamine passe de 10 à 35% selon que la réaction est faite avec l'iodure de méthyle ou le tosylate de méthyle.

Le rendement est encore nettement amélioré 35 à 50% si l'on évite la centrifugation (méthode A) et l'hydrolyse rapide qui l'accompagne en distillant directement le produit brut de la réaction sur les sels minéraux (méthode B). C'est ainsi que les rendements de 35 et 30% obtenus pour $\text{R} = \text{C}_4\text{H}_9$ et C_6H_{13} peuvent être améliorés.

La N,N-diéthylaminoheptyne $\text{C}_5\text{H}_{11}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ a pu, par cette méthode, être préparée avec un rendement de 60% [28]

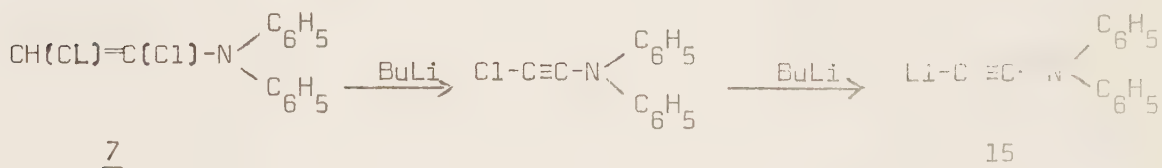
-B- Synthèse des ynamines vraies : $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{N}\begin{matrix} \text{R}' \\ \text{R}'' \end{matrix}$

L'acétylure de lithium $\text{Li}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{N}\begin{matrix} \text{R}' \\ \text{R}'' \end{matrix}$ 3 intermédiaire de la réaction d'élimination pouvait également être le précurseur des ynamines vraies par simple échange avec un proton, à condition toutefois de trouver "un acide" ne réagissant pas sur la triple liaison activée de l'ynamine.



Nous avons à notre disposition les aminoacétylures $\text{Li-C}\equiv\text{C-N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 12 et $\text{Li-C}\equiv\text{C-N}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)$ et avons préparé de la même façon $\text{Li-C}\equiv\text{C-N}$  14, et $\text{Li-C}\equiv\text{C-N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ 15.

Le N-morpholinoacétylure de lithium 14 est obtenu à partir de la trichloroénamine 8, elle-même préparée avec un rendement de 85% par action de la triphénylphosphine sur la trichloroamide correspondante; par contre, le N,N-diphénylaminoacétylure de lithium 15 est formé par élimination au butyllithium des éléments d'HCl de la dichloroénamine 7 cis et trans (23b)



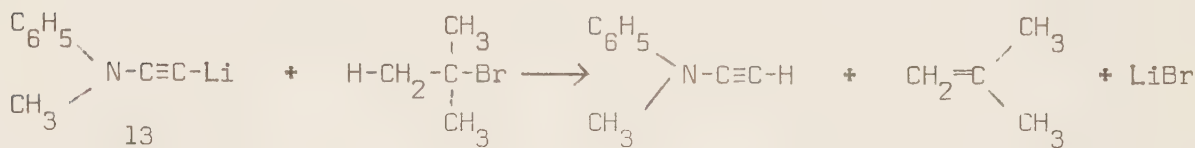
L'attaque par l'organolithien peut avoir lieu soit sur le chlore, soit sur l'hydrogène. Mais la compétition entre l'échange halogène métal d'une part, et hydrogène métal d'autre part, sur des substrats vinyliques est nettement en faveur de l'échange hydrogène métal lorsque l'halogène est un chlore (29).

Le donneur de proton le plus simple permettant de passer de l'aminoacétylure 3 aux ynamines vraies est l'eau.

Si la protonation de l'acétylure 15 en ynamine vraie $\text{H-C}\equiv\text{C-N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, peu nucléophile (l'azote portant deux groupes phényles) a pu être faite à 0°C par une solution glacée de chlorure de sodium. Celle des acétylures 12, 13, et 14 s'accompagne à cette température de l'hydratation de l'ynamine vraie, partielle pour 13, totale pour 12 et 14, en amide. Il est possible de limiter cette hydratation et d'effectuer la protonation en opérant à -30°C très rapidement avec une solution ammoniacale à 20%.

Nous avons également utilisé comme donneur de proton, le triphénylméthane qui, vis-à-vis de l'acétylure de lithium, se comporte comme un acide, à condition de se trouver en présence d'HMPT (26).

Enfin, les observations faites à propos de l'élimination concurrente accompagnant la substitution des bromoalcanes secondaires sur l'acétylure de lithium, nous ont incité à essayer l'action d'un bromure tertiaire qui devait donner la seule élimination.



L'acétylure de lithium arrache bien le proton en β de l'halogène du bromure de tertiobutyle pour donner l'ynamine vraie et un dégagement d'isobutylène. L'ynamine vraie est directement distillée du milieu réactionnel.

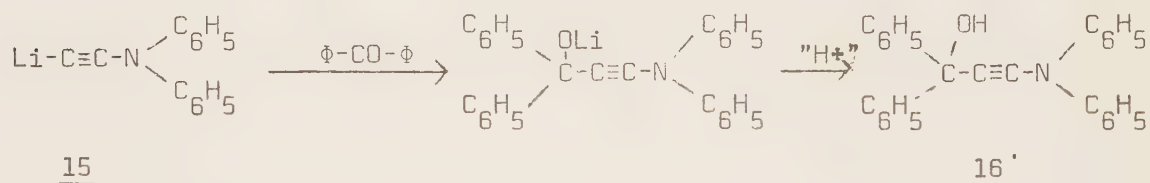
La purification des ynamines vraies $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ et $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{O} \end{array}$ est rendue difficile par la présence de chlorure ou de bromure de butyle, présents dans le milieu réactionnel et distillant à un point d'ébullition voisin de ces ynamines. Nous avons préféré utiliser l'éthyllithium comme agent d'élimination. Le chlorure d'éthyle formé dans la réaction est le bromure d'éthyle, plus volatils que les halogénures de butyle, se séparent facilement de l'ynamine vraie par distillation

Nous avons préparé selon ces diverses méthodes les quatre ynamines vraies suivantes; les rendements sont calculés à partir des énamines 5, 6, 7, et 8 correspondantes.

Aminoacétylures de Li	Agents de protonation	rendement en ynamines vraies
$\text{Li}-\text{C}\equiv\text{C}-\overset{\text{C}_2\text{H}_5}{\underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\text{N}}} \quad \text{12}$	Voie A $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CH}$ Voie B NH_4OH à 20% (-30°C)	30% 40%
$\text{Li}-\text{C}\equiv\text{C}-\overset{\text{C}_6\text{H}_5}{\underset{\text{CH}_3}{\text{N}}} \quad \text{13}$	Voie A $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{Br})-\text{CH}_3$ Voie B NH_4OH à 20% (0°C)	70% 90%
$\text{Li}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{O} \end{array} \quad \text{14}$	NH_4OH à 20% (-30°C)	40%
$\text{Li}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \quad \text{15}$	H_2O , ClNa	65%

-C- Hydroxyalcoylation : Synthèse du N,N-diphénylaminoéthynyl
diphénylcarbinol 16

La réaction des aminoacétylures 3 sur le carbonyle de diverses cétones permet d'atteindre la série des aminoéthynyl carbinols du type 16



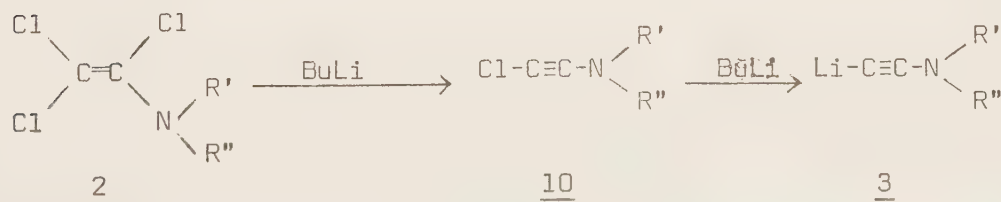
Comme les ynamines vraies, la protonation de l'alcoolate est délicate, il faut utiliser, un acide plus fort que le carbinol formé, mais ne s'additionnant pas sur la triple liaison de l'ynamine.

Nous avons pu facilement préparer le N,N-diphénylaminoéthynyl diphényl carbinol 16, l'eau ne s'additionnant pas dans les conditions de la réaction.

La série des aminoéthynylcarbinols obtenue par action des aminoacétylures 12, 13, et 15 a été largement étudiée dans notre Laboratoire [15, 17]

-III- SYNTHESE D'UNE HALOGENOYNAMINE : Cl-C≡C-N $\begin{array}{l} \diagup \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$ 17

Lors de la formation des aminoacétylures de lithium 3 nous avons postulé la formation d'une chloroynamine intermédiaire 10

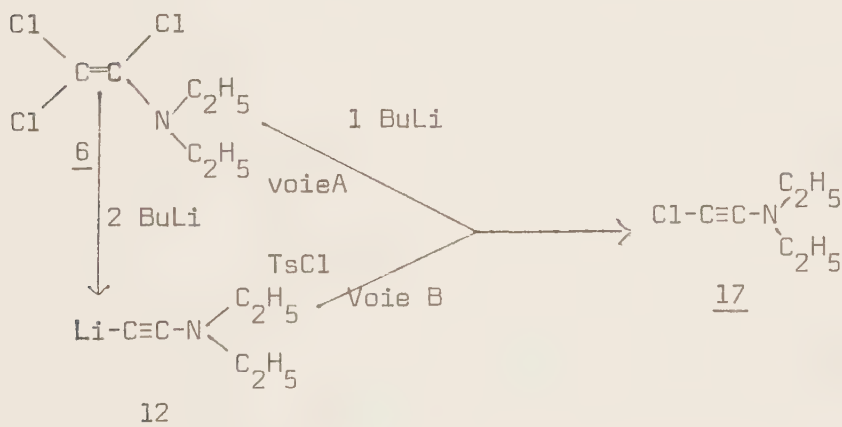


Si cette hypothèse était vraie, il serait peut-être possible d'arrêter la réaction à ce stade en utilisant un seul équivalent de

butyllithium, et trouver là une voie d'accès à ces intéressants dérivés, à condition toutefois que l'étape d'élimination engendrant la chloroynamine ait lieu sans qu'intervienne la deuxième étape d'échange chlore métal.

La chloroynamine 17 est effectivement formée lorsque l'on additionne un équivalent de butyllithium sur l'énamine polychlorée 6 à une température de -30°C . La réaction de β élimination des ions chlorures de la trichloroénamine 6 semble alors plus rapide que la réaction d'échange halogène métal sur la chloroynamine obtenue, car nous n'observons en fin de réaction que des traces d'aminoacétylure de lithium 12.

Si nous additionnons deux équivalents de butyllithium à -10°C sur l'énamine 6, la réaction évolue jusqu'à l'aminoacétylure de lithium 12. Mais, par une nouvelle réaction d'échange halogène métal avec un composé possédant un halogène "positif", tel que le paratoluène sulfochlorure (30), selon la technique utilisée très généralement avec les acétylures métalliques, nous pouvons revenir à la chloroynamine 17.



Cette halogénoynamine est un dérivé particulièrement fragile. Cette instabilité rend bien compte des échecs (4,31) rencontrés lors des différents essais de synthèse (32)

A notre connaissance un seul représentant de cette classe d'ynamine est décrit jusqu'alors avec certitude (33). Il s'agit d'une

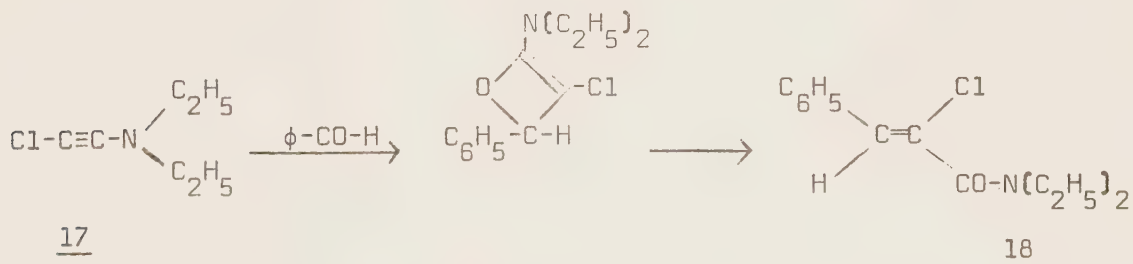
bromoynamine, $\text{Br}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{N}(\text{CF}_3)_2$. Le pouvoir nucléophile et la stabilité des ynamines substituées CF_3 par les groupements trifluorométhyles très attracteurs ne sont pas comparables à ceux des ynamines en général, leur hydratation, par exemple, requiert les mêmes conditions que celles des triples liaisons carbone-carbone non activées, c'est-à-dire une solution d'acide sulfurique en présence de sels de mercure.

La chloroynamine 17 se polymérise rapidement à température ordinaire, mais il est possible de la conserver en solution étherée sans l'isoler et de la caractériser par voie spectroscopique et par voie chimique.

Le spectre infra-rouge du milieu réactionnel permet de distinguer une forte absorption à 2200 cm^{-1} , caractéristique de la triple liaison.

L'hydrolyse, même en milieu ammoniacal, à 20 %, engendre la diéthylamide de l'acide monochloroacétique.

Quelque soit la méthode utilisée pour préparer la chloroynamine 17 (voie A ou voie B) les rendements sont équivalents. En effet, dans les deux cas, la chloroamide est formée avec 25% de rendement. Cette valeur ne donne qu'une estimation par défaut de la quantité de chloroynamine formée, puisque la condensation de la chloroynamine 17 sur le benzaldehyde, en présence de MgBr_2 permet d'isoler la N,N-diéthylamide de l'acide α chlorocinnamique 18 avec 55% de rendement par rapport à l'énamine 6 mise en jeu.



La stéréochimie de l'amide 18 a pu être précisée par comparaison avec un échantillon préparé à partir du chlorure de l'acide α chlorocinnamique [34] et de la diéthylamine.

L'halogénynamine 17 est capable, comme les ynamines en général, de réagir avec les agents électrophiles (hydratation, cycloaddition). Ces réactions restent néanmoins limitées par l'extrême instabilité thermique que confère à ces réactifs l'atome d'halogène lié à la triple liaison carbone-carbone.

-IV- DONNEES SPECTROSCOPIQUES EN INFRA-ROUGE ET EN --- RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE DES YNAMINES. ---

A- INFRA-ROUGE

La vibration de Valence $C\equiv C$ est très exaltée par la présence de l'azote sur la triple liaison.

La bande caractéristique de cette vibration se trouve située vers 2220 cm^{-1} pour les ynamines substituées $R-C\equiv C-N(C_2H_5)_2$ et vers 2240 cm^{-1} pour les ynamines $R-C\equiv C-N(C_6H_5)(CH_3)$.

Dans le cas des ynamines vraies cette vibration $-C\equiv C-$ est déplacée vers 2120 cm^{-1} quels que soient les radicaux portés par l'azote.

Le glissement vers les plus grandes longueurs d'onde est encore accentué lorsque l'on s'adresse aux dérivés métalliques $Li-C\equiv C-N<$ la bande d'absorption se trouvant à 2050 cm^{-1} , alors que la présence du chlore sur la triple liaison, la remonte vers 2200 cm^{-1} .

La vibration de Valence de la liaison $\equiv C-H$ des ynamines vraies correspond à une bande fine très intense. La longueur d'onde de cette vibration varie en fonction des substituants de l'azote, c'est ainsi que $H-C\equiv C-N(C_2H_5)_2$ et $H-C\equiv C-N$  absorbent à 3320 cm^{-1} alors que la bande caractéristique d' $H-C\equiv C-N(C_6H_5)(CH_3)$ est à 3300 cm^{-1} et à 3180 cm^{-1} pour $H-C\equiv C-N(C_6H_5)_2$.

B- RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE

Les spectres de résonance magnétique nucléaire ont été pris sur un appareil Varian A 60 (60 Mc); les valeurs des déplacements

chimiques reportés dans le tableau suivant, sont données en partie par million et extrapolées pour des dilutions infinies dans CCl_4 référence interne le tétraméthylsilane.

	$\delta \equiv \text{CH}$	$\delta \equiv \text{C}-\text{CH}_3$	$\delta \underset{ }{\text{N}}-\text{CH}_3$	$\delta \underset{ }{\text{N}}-\text{CH}_2-$	$\delta \underset{ }{\text{N}}-\text{CH}_2-\underset{ }{\text{CH}}_3$
$\text{H}-\text{C} \equiv \text{C}-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	2,7				
$\text{H}-\text{C} \equiv \text{C}-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)$	2,7		3,22		
$\text{H}-\text{C} \equiv \text{C}-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array}$	2,18				
$\text{H}-\text{C} \equiv \text{C}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	2,13			2,88	1,25
$\text{CH}_3-\text{C} \equiv \text{C}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$		1,80		2,76	1,13
$\text{CH}_3-\text{C} \equiv \text{C}-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)$		2,01	3,25		
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C} \equiv \text{C}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$				3,01	1,26

Chapitre 1 - PARTIE EXPERIMENTALE

Les solutions étherées de butyllithium (environ 1,5 mole par litre) sont préparées de la manière habituelle (24). L'excès de lithium métallique calculé pour qu'il ne puisse rester de bromure de butyle dans le milieu réactionnel est filtré rapidement sous pression d'azote.

-I- PREPARATION des N,N- DIALKYLAMINO PHENYLACETYLENES

Synthèse de la N,N-diéthyl phényl-2 éthyne amine $C_6H_5-C\equiv C-N(C_2H_5)_2$ 1

La solution de butyllithium préparée à partir de 61,5 g de bromure de butyle [0,45 mole] et de 7 g (1 at/g) de lithium dans 250 cm³ d'éther est rapidement filtrée sous courant d'azote dans un ballon à 3 tubulures équipé d'un réfrigérant, d'un agitateur, d'un thermomètre et plongé dans un mélange réfrigérant [acétone-carboglâce].

97,5 g (0,4 mole) de $C_6H_5-CCl=CClN(C_2H_5)_2$ préparés selon SPEZIALE (23 b) ($E_D^{25} 1,550$) et dilués dans 50 cm³ d'éther anhydre sont introduits goutte à goutte en agitant de telle sorte que la température reste voisine de -10°. L'addition terminée, le milieu réactionnel est abandonné une heure à la température ambiante. Les deux composés minéraux formés sont rapidement filtrés sur verre fritté. On chasse le solvant sous vide et l'on isole après rectification :

58 g de N,N-diéthyl phényl éthyne amine $C_6H_5-C\equiv C-N(C_2H_5)_2$ 1-

$E_{0,2}^{25} 75^\circ C$ $N_D^{22} 1,562 2$ Rdt 85%

Analyse $C_{12} H_{15} N$:

Calc. % :	C 83,24	H 8,67	N 8,09
Tr. :	82,77	8,77	7,81

Infra-rouge (film)

$\nu_{C\equiv C}$ 2220 cm^{-1}

$E_{0,7}$ 72°C (Litt. 7a $E_{0,1}$ 52°C) Rdt. 60%

Caractéristiques physiques

Spectre infra-rouge (CCl_4)

$\nu_{C\equiv C}$ 2200, 2230 cm^{-1}

Spectre RMN (CCl_4)

δ_{-CH_3} 2,8 ppm, s, 6H



a) Synthèse des ynamines $R-C\equiv N(C_6H_5)(CH_3)$

Préparation de l'acétylure de lithium 13 : $LiC\equiv N(C_6H_5)(CH_3)$

Dans un ballon à 3 tubulures muni d'un agitateur, d'un réfrigérant, d'un thermomètre, on introduit goutte à goutte, en agitant la N-méthyl N-phényl trichloro-1,1,2 éthényl amine 5 ($E_{0,1}$ 87°C n_D^{25} 1,585) préparée selon SPEZIALE (23b) et dilué de son volume d'éther anhydre, à -10°C sous atmosphère d'azote, dans une solution de butyllithium préparée comme précédemment et calculée avec un excès de 10% environ. (2,2 mole pour 1 mole de trichloroénamine 5). On laisse revenir environ 2 h. à la température ambiante. La solution présente alors une bande intense de vibration de valence $-C\equiv C-$ de l'acétylure de lithium 13 à 2040-2050 cm^{-1} .

Méthode générale d'alcoylation de l'acétylure de lithium 13

Dans la solution contenant l'acétylure de lithium 13 dont la préparation est décrite au paragraphe précédent, on introduit le dérivé halogéné ou le tosylate d'alcoyle dissous dans une quantité d'hexaméthyl phosphotriamide HMPA ($E_{0,1}$ 58°C) correspondant environ en molécularité au butyllithium mis en réaction.

La réaction est exothermique, elle est menée à l'ébullition de l'éther que l'on distille dans le même temps. L'introduction terminée, on chasse encore un peu d'éther jusqu'à ce que la température intérieure atteigne environ 70 à 75°C. On maintient alors le chauffage jusqu'à disparition complète de la bande de vibration à 2050 cm^{-1} qui est remplacée par le pic intense vers 2240 cm^{-1} des ynamines substituées.

Il peut arriver que cette bande à 2240cm^{-1} soit accompagnée d'une légère absorption à 2120cm^{-1} des ynamines vraies. L'éther qui reste est alors chassé et, le milieu réactionnel distillé directement sur le culot minéral avec une très courte colonne et sur très bon vide. On rectifie ensuite l'ynamine recueillie, qui contient peu ou très souvent pas de HMPT, ainsi qu'en témoigne l'absence dans l'infrarouge des bandes caractéristiques de ce solvant.

N-Méthyl N-phényl hexynyl-1 amine $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{-C}\equiv\text{C-N}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)$

On introduit 88 g (0,65 mole) de bromure de butyle, dilués dans 160 cm³ de HMPT sur l'acétylure de lithium 13 préparé à partir de 99 g (0,42 mole) de $\text{CCl}_2=\text{CClN}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)$ et $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ (une mole) dans 500 cm³ d'éther.

Après deux heures de chauffage à 75°C , la bande $\text{-C}\equiv\text{C-}$ à 2050cm^{-1} de l'acétylure 13 a complètement disparu. On distille directement le milieu réactionnel et l'on recueille sous 0,4 m/m jusqu'à 110°C .

La rectification de ce distillat a donné 58 g (RDT 75%) de N-méthyl N-phényl hexynyl-1 amine :

$$E_{0,1}^{88^\circ\text{C}} \quad n_D^{23} 1,5460$$

Analyse $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{N}$:

Calc. % :	C 83,35	H 9,15	N 8,09
Tr. :	82,92	8,88	7,81

Infra-rouge (film)

$$\nu_{\text{C}\equiv\text{C}} 2240\text{ cm}^{-1}$$

N-Méthyl N-phényl propynyl-1 amine $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{C-N}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)$

On introduit 18 g (0,12 mole) d'iode de méthyle, dilués dans 30 cm³ de HMPT sur l'acétylure de lithium 13 préparé à partir de 20 g (0,085 mole) de $\text{CCl}_2=\text{CClN}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)$ et $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ (0,19 mole dans 110 cm³ d'éther).

Après 30' de chauffage à 75°C , la bande caractéristique de l'acétylure de Li à 2050cm^{-1} a disparu. On distille directement,

comme il est décrit précédemment, jusqu'à 53°C sous 0,05 mm, l'ynamine qui est recueillie dans un flacon refroidi par un mélange réfrigérant. La rectification a donné 8 g (RDT 65%) de l'ynamine $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{C-N}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)$

E_6 96°C

n_D^{23} 1,574 0

Analyse $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}$

Calc. % : C 82,72 H 7,64 N 9,65

Tr. 82,42 8,06 9,42

Infra-rouge (film)

$\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ 2240 cm^{-1}

son hydrolyse en milieu acide conduit à la N-méthyl propionamide

F 58°C (Lit. 58,5°C)

N-Méthyl N-phényl pentynyl-1 amine $\text{C}_3\text{H}_7\text{-C}\equiv\text{C-N}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)$

On introduit 16 g (0,13 mole) de bromure de propyle dissous dans 30 cm³ de HMPT sur l'acétylure de lithium ¹³ préparé à partir de 20 g (0,085 mole) de $\text{CCl}_2=\text{CClN}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)$ et $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ (0,19 mole) dans 110 cm³ d'éther. On chauffe dans ce cas 2 h. à 70°C pour que l'acétylure de lithium disparaisse complètement. On chasse l'éther sous vide et distille directement l'ynamine sous bon vide.

La rectification donne 9 g de N-méthyl N-phényl pentynyl-1 amine.

$E_{0,06}$ 70°C

n_D^{24} 1,552 3

Rdt. 61%

Analyse $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{N}$:

Calc.% : C 83,23 H 8,67 N 8,09

Tr. : 82,88 8,95 8,27

Infra-rouge (film)

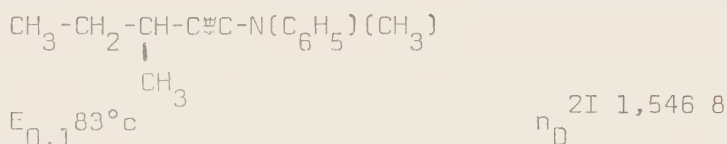
$\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ 2240 cm^{-1}

N-Méthyl N-phényl méthyl-3 pentynyl-1 amine $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-C}\equiv\text{C-N}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)$

On introduit 22 g (0,16 mole) de bromure de butyle secondaire, dilués dans 30 cm³ de HMPT, dans l'acétylure de lithium 13 à partir de 23 g (0,1 mole) de l'énamine 5 et $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ (0,24 mole) dans 80 cm³ d'éther. Après 1 h. de chauffage à 70°C, le spectre IR montre les bandes caractéristiques à 2240 cm⁻¹, 2120 cm⁻¹ et 2050 cm⁻¹ des ynamines, substituées, vraies, et de l'acétylure de lithium. On introduit alors un nouvel excès de bromure de butyle secondaire (11g. dans 10 cm³ de HMPT). Après 45', la bande à 2050 cm⁻¹ de l'acétylure a disparu.

On distille jusqu'à 90°C sous 0,4 mm de vide, en piégeant par un mélange réfrigérant la fraction plus volatile de l'ynamine vraie.

La rectification a donné 3 g de $\text{H-C}\equiv\text{C-N}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)$.
($E_{10}^{83^\circ\text{C}}$ N_D^{20} 1,573 2 Rdt 22%) -voir plus loin les autres caractéristiques de cette ynamine, et 5 g (Rdt 38%) de l'ynamine attendue.



Analyse $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{N}$

Calc. %	: C 83,35	H 9,15	N 7,48
Tr.	: 83,44	9,29	7,51

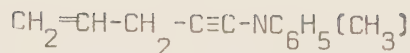
Infra-rouge (film)

$\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ 2240 cm⁻¹

N-méthyl N-phényl pent ène-4 Ynyl-1 amine $\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{-C}\equiv\text{C-N}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)$

On introduit 20 g (0,16 mole) de bromure d'allyle, dilués dans 30 cm³ d'HMPT, dans l'acétylure de lithium 13, préparé à partir de 23 g (0,1 mole) de $\text{CCl}_2=\text{CClN}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)$ et 0,23 mole de BuLi dans 120 cm³ d'éther.

Après 2 h. de chauffage à 70°C, la réaction est terminée.


 $E_{0,6}^{96^\circ\text{C}}$
 $N_D^{21} 1,567 0$

Infra-rouge (film)

 $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}} 2240\text{cm}^{-1}$

Cette ynamine n'a pu être obtenue complètement pure malgré plusieurs rectifications successives, car elle est très fragile à la distillation.

b) Synthèse des ynamines $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$

Préparation de l'acétylure de lithium 12 $\text{LiC}\equiv\text{C}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$

La réaction du butyllithium sur la trichloroénamine $\text{CCl}_2=\text{CClN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 6 est conduite à -10°C selon le même mode opératoire que celui qui est donné pour le dérivé $\text{LiC}\equiv\text{C}-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)$.

Ce dérivé lithien est peu soluble dans l'éther et l'on peut seulement constater par le spectre IR qu'après 2 h. à la température ordinaire, le produit de départ [la N,N-diéthyl trichloro-1,1,2-éthényl amine 6] a disparu.

L'alcoylation de ces dérivés selon les deux modes A et B donne les ynamines substituées $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Quelques exemples sont décrits dans les paragraphes ci-dessous.

N,N-diéthyl propynyl-1 amine: $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$

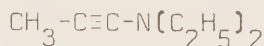
Méthode A
.....

On introduit 30 g (0,16 mole) de tosylate de méthyle, dilués dans 40 cm³ de HMPT, sur l'acétylure de lithium 12 $\text{LiC}\equiv\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ préparé à partir de 26 g (0,13 mole) de la trichloroénamine 6 et de $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ (0,29 mole dans 150 cm³ d'éther) (23 a, d, f,)

L'introduction a été faite à l'ébullition de l'éther. Lorsqu'elle est terminée, le milieu réactionnel devient pâteux et l'on introduit 20 cm³ de HMPT qui rend le milieu plus homogène. On chauffe encore pendant 1 h. à 45-50°C, et on laisse la nuit à la température ordinaire.

On précipite alors les sels minéraux par un mélange éther-éther de pétrole et l'on centrifuge le milieu réactionnel hétérogène.

Après évaporation des solvants, on distille 5,5 g (RDT 36%) de :



$E_{150}^{82^\circ\text{C}}$

$n_D^{20} 1,441 2$

Analyse $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N}$

Calc. % : C 75,60 H 11,8 N 12,60

Tr. : 75,47 12,01 12,62

Infra-rouge (film)

$\nu_{\text{C}\equiv\text{C}} 2220\text{cm}^{-1}$

Méthode B
.....

On introduit 30 g [0,16 mole] de tosylate de méthyle dilués dans 50 cm³ de HMPT sur l'acétylure de lithium ¹² préparé à partir de 26 g [0,13 mole] de $\text{CCl}_2=\text{CClN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ et de $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ [0,29 mole dans 150 cm³ d'éther].

La réaction porte l'éther au reflux. On laisse ensuite 1 h. à la température ordinaire, puis le milieu réactionnel est distillé directement sous un vide de 20 mm., et l'on recueille l'ynamine dans un piège refroidi par un mélange acétone-carboglace.

La rectification a donné 7, g de N,N-diéthyl propynyl-1 amine.

$E_{150}^{82^\circ\text{C}}$

$n_D^{19} 1,441 6$

Rdt. 50%

N,N-diéthyl hexynyl-1 amine $\text{C}_4\text{H}_9\text{-C}\equiv\text{C-N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$

Méthode A
.....

Selon le même procédé que celui décrit au paragraphe précédent, on introduit 27 g (0,12 mole) de tosylate de butyle, dilués dans 30 cm³ de HMPT sur l'acétylure de lithium 12 préparé à partir de 7,3 g (0,08 mole) de $\text{CCl}_2=\text{C}(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)$ et de $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ (0,19 mole dans 110 cm³ d'éther).

La rectification de la phase organique après centrifugation a donné 4 g. (rdt.35%) de $\text{C}_4\text{H}_9-\text{C}\equiv\text{C}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$.

$$E_{13}^{75^\circ\text{C}} \quad n_D^{23} 1,446 1 \quad (\text{Lit.11 } E_{15}^{75^\circ\text{C}} \quad n_D^{20} 1,447 3)$$

Infra-rouge (film)-

$$\nu_{\text{C}\equiv\text{C}} 2220\text{cm}^{-1}$$

N,N-diéthyl octynyl-1 amine $\text{C}_6\text{H}_{13}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$

Méthode A
.....

On additionne 30 g. (0,18 mole) de bromure d'héxyle dilués dans 40 cm³ de HMPT sur l'acétylure de lithium 12 préparé à partir de 0,12 mole de l'énamine 6. Le milieu réactionnel est porté à 75°C pendant 1 h.30.

Après rectification, on isole 7 g. de $\text{C}_6\text{H}_{13}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$

$$E_{11}^{100^\circ\text{C}} \quad n_D^{24} 1,449 3 \quad \text{Rdt.30\%}$$

Analyse $\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{N}$

Calc. % : C 79,49 H 12,79 N 7,71

Tr. : 79,98 12,44 7,88

Infra-rouge (film)

$$\nu_{\text{C}\equiv\text{C}} 2220\text{cm}^{-1}$$

-II- -B- PREPARATION DES YNAMINES VRAIES $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{N} \begin{matrix} \diagup \text{R}' \\ \diagdown \text{R}'' \end{matrix}$

a) N,N-diéthyl éthyne amine $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$

Méthode A
.....

L'acétylure de lithium 12 est préparé comme il est déjà décrit à partir de 32 g. (0,16 mole) de $\text{CCl}_2=\text{CClN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ et 0,36 mole de $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$.

On ajoute alors à la température ordinaire 100 cm^3 de HMPT et l'on chasse sous vide le maximum possible de chlorure de butyle formé dans la réaction et qui, dans ce cas, se sépare ensuite difficilement de l'ynamine par distillation. On introduit en agitant vigoureusement 50 g. (0,2 mole) de triphényl méthane dilué dans le minimum d'éther anhydre. La coloration rouge caractéristique du dérivé lithien du triphényl méthane apparait, on continue l'agitation pendant 2 h. et on distille directement le milieu réactionnel dans un piège à air liquide

Après avoir chassé l'éther à la pression atmosphérique, on distille 5 g. de $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$

E_{300} 70°C n_D^{21} 1,427 0 Rdt 32%

Caractéristiques physiques.

Infra-rouge(film)

$\nu_{\equiv\text{C}-\text{H}}$ 3320cm^{-1}

$\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ 2120cm^{-1}

RMN (CCl_4)

$\delta_{\equiv\text{C}-\text{H}}$ 2,13 ppm, s, 1H

Cette ynamine, d'odeur agressive, très caractéristique n'a pu, malgré plusieurs rectifications, être obtenue qu'avec une pureté de 90%. Elle s'hydrolyse en N,N-diéthylacétamide au moindre contact avec l'humidité atmosphérique et se décompose à température ordinaire en brunissant.

Méthode B
.....

L'acétylure de lithium 12 est préparée à partir de 22,2 g. d'énamine (0,11 mole) et d'une solution étherée de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Li}$ à -20°C sous courant d'azote.

L'éthyllithium est obtenu dans les mêmes conditions que le butyl -lithium en prenant (0,35 M) 3 g. de $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, 5,6 g. de Li (0,8 M.) et 250 cm³ d'éther.

Le milieu réactionnel, après avoir été agité 2 h. à température ambiante, est porté à -30°C , puis hydrolysé par 50 cm³ d'une solution ammoniacale à 20% préalablement refroidie à -30°C . Après décantation rapide et séchage sur K_2CO_3 , la solution étherée est distillée.

On obtient 4 g. de $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$

$E_{760}^{102^\circ\text{C}}$ n_D^{21} 1,429 0 Rdt. 40%

b) N, Morpholino éthyamine : $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{N}$ 

Préparation de la N, Morpholinotrichloroacétamide CCl_3CON 
.....

Celle-ci est préparée de la même façon que $\text{CCl}_3\text{-CO-N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (23f) 182 g. (1 M.) de chlorure de l'acide trichloroacétique sont ajoutés à 0°C à un mélange de 40 g. de NaOH dissous dans 160 cm³ d' H_2O , et de 87 g. de morpholine diluée dans 300 cm³ de benzène. Le milieu réactionnel vigoureusement agité, est laissé, l'addition terminée, 1 h. à température ambiante. Après traitement on recristallise l'amide formée. (195 g.)

F 84°C ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) Rdt. 85 %

Préparation de la N, Morpholinotrichloroénamine $\text{CCl}_2=\text{CCl}-\text{N}$  8
.....

70 g. d'amide (0,3 M.) et 78,6 g. de P_3 (0,3 M) sont mélangés dans 200 cm³ de toluène anhydre. Le tout est porté pendant 2 h. au reflux; après évaporation sous vide du toluène, l'énamine est distillée.

On isole 56,6 g. d'énamine 8

$E_{0,3}^{73^\circ\text{C}}$ n_D^{22} 1,523 6 Rdt. 85 %

Caractéristiques physiques

Infra-rouge (film)

$$\nu_{\text{C}=\text{C}} 1610\text{cm}^{-1}$$

Synthèse de la N, Morpholino éthyne amine $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{N}$ 

300 cm³ d'une solution étherée de $\text{C}_2\text{H}_5\text{Li}$ (1N) sont refroidis à -30°C , on additionne 25,9 g. d'énamine 8 (0,12 M.) diluée dans 80 cm³ d'éther anhydre en 1 h. en maintenant la température à -30°C . à l'aide d'un bain acétone-carboglace.

La solution est abandonnée 1 h. à température ambiante, puis à nouveau refroidie à -30°C et hydrolysée par 50 cm³ d'une solution glacée d' NH_4OH à 20 %, et rapidement décantée, puis séchée.

On obtient 5,3 g. de $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{N}$ 

$E_{17}^{63^\circ\text{C}}$ n_D^{20} 1,476 Rdt. 40 %

Analyse $\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}$

Calc. %	:	C 64,83	H 8,26	N 12,60
Tr.	:	64,70	8,29	12,48

Caractéristiques physiques

Infra-rouge (film)

$$\nu_{\text{C}-\text{H}} 3320\text{cm}^{-1}$$

$$\nu_{\text{C}\equiv\text{C}} 2130\text{cm}^{-1}$$

RMN (CCl_4)

$\delta_{\text{C}-\text{H}}$ 2,18 ppm, s, 1H

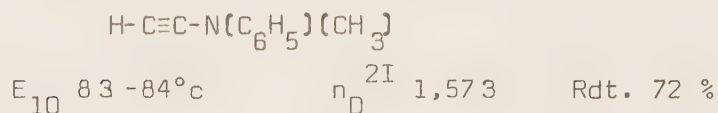
c) N-phényl N-méthyl éthynylamine $\text{H-C}\equiv\text{C-N}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)$

Méthode A
.....

On introduit 25 g (0,18 M) de bromure de tertibutyle dilués dans 30 cm³ de HMPT dans l'acétylure de lithium 13 préparé à partir de 23 g (0,1 M) de $\text{CCl}_2=\text{CClN}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)$ et $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ (0,24 M dans 130 cm³ d'éther). Après 1 h à 70°C la réaction est terminée et l'on observe la bande à 2120cm⁻¹ des ynamines vraies.

La distillation directe du milieu réactionnel avec une courte colonne est conduite comme dans les cas précédents.

La rectification du distillat a donné 10 g de



Analyse $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}$

Calc. % :	C 82,45	H 6,87	N 10,70
Tr. :	82,81	6,86	10,81

Caractéristiques physiques

Infra-rouge(film)

$\nu_{\text{C-H}}$ 3300cm⁻¹

$\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ 2120cm⁻¹

RMN (CCl_4)

$\delta_{\text{C-H}}$ 2,7 ppm, s, 1H

L'hydrolyse en milieu acide a donné la N-méthyl N,phényl acétamide

F 100°C (Litt. F 101°C)

analyse :	$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{ON}$	Calc.% :	C 72,46	H 7,38
		Tr. :	72,26	7,68

Méthode B
.....

L'acétylure de lithium 13 est préparée à partir de 130 cm³ de BuLi (1,8 N) et de 27,9 g d'énamine 5 (0,118 Mole). Celui-ci est hydrolysé de façon à ce que la température du milieu réactionnel ne dépasse pas 0°C. La solution étherée est décantée, séchée et distillée.

On isole 14,2 g de : $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)$

E_D 75°C

Rdt. 92 %

d) N,N-diphényl éthyndamine $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$

14 g (0,05 Mole) de N,N-diphényl dichloro-1,2 éthyndamine 7 dilués dans 25 cm³ d'éther anhydre sont introduits goutte à goutte à -10°C dans une solution étherée de $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ (0,1 mole). Le milieu réactionnel est laissé 2 h à la température ordinaire, puis rapidement hydrolysé à -10°C par une solution saturée de ClNa.

Après évaporation des solvants, on distille 5 g de N,N-diphényl éthyndamine

$E_{D,1}$ 97°C n_D^{23} 1,618 8 Rdt. 65 %

Cette ynamine cristallise à froid.

Analyse $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}$

Calc. % : C 87,04 H 5,69 N 7,25

Tr. : 87,03 5,97 7,68

Caractéristiques physiques

Infra-rouge (film)

$\nu_{\text{C-H}}$ 3180 cm⁻¹

$\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ 2120 cm⁻¹

RMN (CCl_4)

$\delta_{\text{C-H}}$ 2,7 ppm, s, 1H

L'hydrolyse peut être effectuée en milieu acide, elle conduit à la N,N-diphényl acétamide

F 101°C (Litt.F 102°C)

Analyse : $C_{14}H_{13}ON$: Calc.% : C 79,62 H 6,16

Tr. : 79,38 6,46

- II- C - SYNTHESE DU N,N-DIPHENYLAMINO ETHYNYL DIPHENYL

CARBINOL $(C_6H_5)_2C(OH)-C\equiv N(C_6H_5)_2$ 16

L'aminocétylure de lithium 15 est préparée selon la méthode décrite, à partir de 6,1 g (0,023 mole) de $CHCl=C(Cl)N(C_6H_5)_2$ et de 30 cm³ d'une solution étherée de BuLi (1,5 N)

La solution de 15 est refroidie à -10°C, on additionne alors 4,16 g de $C_6H_5-CO-C_6H_5$ (0,023 mole) dissous dans 25 cm³ d'éther.

Le milieu réactionnel est laissé 12 h à température ambiante, puis hydrolysé par une solution saturée froide de chlorure de sodium. Après décantation, séchage et élimination du solvant, la phase organique est traitée par un mélange CCl_4 -hexane .

On obtient un précipité marron, qui, recristallisé donne 5,5 g de cristaux jaunes de $(C_6H_5)_2C(OH)-C\equiv N(C_6H_5)_2$

F 97°C (cyclohexane- CCl_4)

Analyse $C_{27}H_{21}ON$

Calc.% : C 86,36 H 5,64 N 3,74

Tr. : 86,11 5,82 3,80

Caractéristiques physiques

Infra-rouge (CCl_4)

ν C-OH 3600cm^{-1}

$\nu_{C\equiv C}$ 2240cm^{-1}

- III- SYNTHESE D'UNE HALOGENOYAMINE $Cl-C\equiv N$ $\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}$

Voie A : action du Butyllithium sur l'énamine 6
.....

25 cm³ de BuLi (2,2 N en solution dans l'hexane) sont additionnés en 20 mn à -30°C à une solution étherée de 10 g d'énamine 6 $\text{CCl}_2=\text{CClN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (0,05 mole).

L'agitation est poursuivie 1 h à -10°C, le milieu réactionnel est ensuite hydrolysé à -30°C par une solution ammoniacale 6N. La phase organique est décantée et séchée sur sulfate de magnésium.

Le spectre₁ infra-rouge, avant hydrolyse, montre une forte absorption à 2200cm⁻¹, qui disparaît après l'hydrolyse ammoniacale

On isole 3 g d'amide $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CO}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$

E₁₈ 115°C

Rdt. 25 %

Caractéristiques physiques-

Infra-rouge (film)

ν_{CO} 1650cm⁻¹

RMN (CCl_4)

$\delta_{\text{CH}_2\text{Cl}}$ 4ppm, s, 2H

Les spectres de cette amide sont indentiques à ceux d'un échantillon préparé à partir du chlorure de l'acide monochloroacétique.

Voie B : Action du paratoluène sulfochlorure sur l'amino-
.....
acétylure 12

6 g (0,03 mole) d'énamine 6, dilués dans un égal volume d'éther anhydre sont additionnés goutte à goutte à une solution de 0,066 mole de BuLi dans l'hexane à -10°C.

On laisse 2 h à température ambiante, puis l'on refroidit à -30°C. On additionne alors 8 g de chlorure de tosyloxy en solution étherée. Après 1 h à 0°C, on hydrolyse à -30°C par une solution ammoniacale 6-N. Après décantation rapide, la phase organique est séchée sur sulfate de magnésium. La distillation donne un mélange de $\text{ClCH}_2-\text{CO}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ et de dérivés tosyliques.

$E_{0,2}^{35}$ à 90°C 6,45 g

L'amide monochlorée a été dosée en chromatographie gazeuse sur colonne carbowax 20M à 200°C avec un échantillon interne.

Rdt. 25%

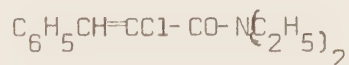
Réaction de la chloroamine 17 sur le benzaldehyde : formation

de l'acide α chlorocinnamique 18

Une solution de chloroamine 17 est préparée à partir de 20 g de $\text{CCl}_2=\text{CClN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (0,1 mole) et de 50 cm³ de BuLi 2N.

On additionne à -15°C 0,1 mole de $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ fraîchement distillé, et complexé par 0,1 mole d'éthérate de MgBr_2 en solution tétrahydrofurannique. Le milieu réactionnel est ramené 1 h à température ordinaire, puis hydrolysé par une solution d' NH_4OH , NH_4Cl .

Après les traitements habituels on distille 13,2 g de



Analyse $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{ClNO}$

Calc.% : C 65,68 H 6,79 Cl 14,92 N 5,89

Tr. : 65,43 6,88 14,72 6,00

Caractéristiques physiques

Infra-rouge (film)

$\nu_{\text{C=O}}$ 1640 cm⁻¹

RMN (CCl_4)

$\delta_{=\text{CH}}$ 6,75 ppm, s, 1H

Cette amide est identique en IR et RMN à un échantillon préparé à partir du chlorure de l'acide α chlorocinnamique [34] et de la diéthylamine.

Chapitre 1 - BIBLIOGRAPHIE

+++++

- 1) - a) H. G. VIEHE - the chemistry of Acétylènes, Marcel DEKKER, NEW-YORK 1969, chapitre 12, 861 à 912.
b) H.G. VIEHE - Angew. chem, 1967, 79, 744.
- 2) - a) J.F. ARENS, Revue d'ensemble, Advances in Organic chemistry, interscience publishers, New-York, 1960, vol. 2 p.117
b) W. WOSKUL et J.F. ARENS, Rec. trav. chim. Pays-Bas, 1962, 81, 993.
- 3) - H.E. ZAUG, L.R. SWETT, et G.R. STONE, J.org. chem. 1958, 23, 1389.
- 4) - V. WOLF et F. KOWITZ, ann. chem., 1960, 638, 33
- 5) - H.G. VIEHE, angew chem., 1963, 75, 638.
- 6) - J. FICINI et C. BARBARA, bull. soc. chim. 1964, 87I.
- 7) - a) H.G. VIEHE et M. REINSTEIN, angew. chem. 1964, 76, 537.
b) S.Y. DELAVARENNE et H.G. VIEHE, chem. Ber. 1970, 103, 1209.
c) H.G. VIEHE, S.I. MILLER, J.I. DICKSTEIN, Angew. chem. 1964, 76, 537
- 8) - T. CUVIGNY, et H. NORMANT, C.R. acad. sci. 1969, 268, 834.
- 9) - J.L. DUMONT, C.R. acad. sci. 1965, 261, 1710
- 10) - TADASHI SASAKI, ATSUYUKI, KOJIMA, J. chem.soc.c.1970, 476.
- 11) - P.P. MONTIJN, E.HARRYVAN, L. BRANDSMA, rec. trav. chim.Pays-Bas, 1964 83, 1211.
- 12) - R. BUIJLE, A. HALLEUX, H.G. VIEHE, Angew. chem. 1966, 78, 593.
- 13) - H.J. GAIS, K. HAFNER, N. N. LENSCHWANDER, HELv. chim. acta. 1969, 52, 263
- 14) - J. FICINI, C. BARBARA, Bull. soc. Chim. 1965, 2787.
- 15) - J. FICINI, C. BARBARA, A. DUREAULT, C.R. Acad. sci. 1967, 265, 1496.
- 16) - J. FICINI, A. DUREAULT, C.R. acad. sci. 1971, 273, 289.
- 17) - A. DUREAULT, Doctorat de spécialité, Fac. sci.Paris, 1970.

- 18) - A.J. HUBERT et H.G. VIEHE, J. Chem.soc.c, 1968, 228.
- 19) - N.N.-diéthylamino-1 propyne-1 Ets. FLUKA, Buchs, Suisse.
- 20) - W.G. GALESLOOT, M.J.A. de BIE, L. BRANDSMA, J.F. ARENS, Rec. trav. Pays-Bas, 1970, 89, 575.
- 21) - J.FICINI, H. NORMANT, C.R.Acad.sci. 1953, 237, 731.
- 22) - a) J. FICINI, G. SARRADE-LOUCHEUR et H. NORMANT, Bull.Soc; Chim. 1962, 1219.
- b) J. FICINI, H. NORMANT, Bull.Soc. Chim. 1963, 1438.
- 23) - a) A.J. SPEZIALE et R.C. FREEMAN, J. Amér, Chem. Soc. 1960, 82, 903.
- b) A.J. SPEZIALE et L.R. SMITH, J. Amer.Chem. Soc. 1962, 84, 1868.
- c) A.J. SPEZIALE et L.R. SMITH, J. Org. Chem., 1962, 27, 4361.
- d) A.J. SPEZIALE et R.C. FREEMAN, U.S.3153670 20/10/1964. Chem. Abst. - 1965, 62, 2738.
- e) A.J. SPEZIALE, C. COEUR, R.C. FREEMAN, U.S.3145230 18/8/1964, Chem. Abstr. 1964, 61, 11891.
- f) A.J. SPEZIALE et R.C. FREEMAN, Org. Synt., John Wiley and Sons, 1961, vol. 41, 21.
- 24) - a) R.G. JONES et H. GILMAN, Revue d'ensemble des réactions d'échange halogène-métal, org. réact., John Wiley and Sons, New-York, 1951, Vol. 6, 339.
- b) H. GILMAN et A.H. HAUBEN, J. Amer. Chem.Soc., 1945, 67, 1420.
- 25) - a) J.R. NOOI et J.F. ARENS, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 1962, 81, 517.
- b) J.J. VAN PAALLEN, A. KROAK, J.F. ARENS, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 1961, 80, 810.
- 26) - H. NORMANT, Bull.Soc. Chim. 1968, 791.
- 27) - a) J.T. DONOGHU et R.S. DRAGO, Inorg. Chem. 1963, 61, 572.
- b) J.T. DONOGHU et R.S. DRAGO, Inorg. Chem. 1963, 61, 1158.
- 28) - J. FICINI, J. D'ANGELO, J.P. GENET, J. NOIRE, Tétraedron Letters, 1971, 19, 1569.

- 29) - a) G. KÖBRICH, Angew. Chem. 1965, 77, 87.
B° G. KÖBRICH, Angew. Chem. int. Ed. 1967, 6, 41
c) J. FICINI, J.C. DEPEZAY, Tétraedron Letters, 1968, 8, 937.
- 30) - R. TRUCHET, Ann. Chim. 193I, 16, 309.
- 31) - a) J. FICINI, C. BARBARA, S. COLODNY, A. DUREAULT, Tétraedron Letters, Erratum, 1968, 20.
b) H.G. VIEHE - The Chemistry of Acétylène - M. Dekker, New-York, 1969 P. 863.
- 32) - a) E. OTT, G. DITTUS, H. VEISSENBURGER, Ber. 1943, 76, 84.
b) Y. TSMUR, V. IVANIK, J. Gen. Chem. (U.R.S.S.) 1963, 33, 1653.
Y. TSMUR, USSR Patent, 166.357, 19/11/1964, Chem. Abst. 1965, 62, 10.335d
c) J. FICINI, C. BARBARA, S. COLODNY, A. DUREAULT, Tétraedron Letters, 1968, 943,
d) S. Y. DELAVARENNE, H.G. VIEHE, Chem. Ber. 1970, 103, 1198.
- 33) - J. FREAR, A.E. TIPPING, J. Chem. Soc. 1969, 411.
- 34) - K.V. AUWERS, R. HUGEL, J. Prakt. Chem. 1935, 143, 157.

==+==+==+==+==

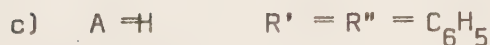
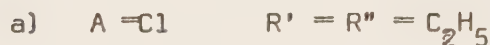
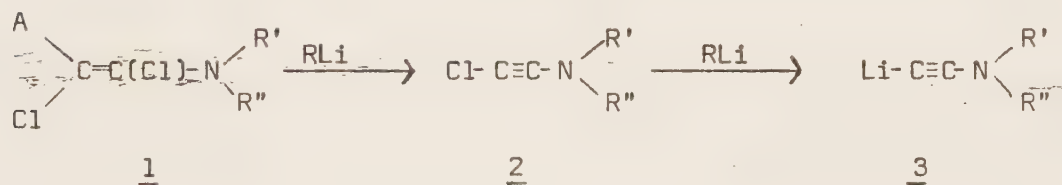
CHAPITRE 2

ACTION DES REACTIFS DE GRIGNARD SUR LES ENAMINES POLYCHLOREES

SYNTHESE D'UNE ENEYNEDIAMINE ET DE DIYNEDIAMINES

INTRODUCTION

Nous avons vu au chapitre précédent qu'un équivalent d'alcoyllithium sur les polychloroénamines conduisait par une réaction d'élimination aux chloroynamines, susceptibles de réagir par une réaction d'échange chloro-métal avec une nouvelle mole d'organolithien pour engendrer les aminoacétylures de lithium (1)



- I- ACTION DES REACTIFS DE GRIGNARD SUR LES ENAMINES POLYCHLOREES

Lorsque dans cette réaction nous remplaçons l'organolithien par un organomagnésien, nous n'obtenons pas les mêmes résultats.

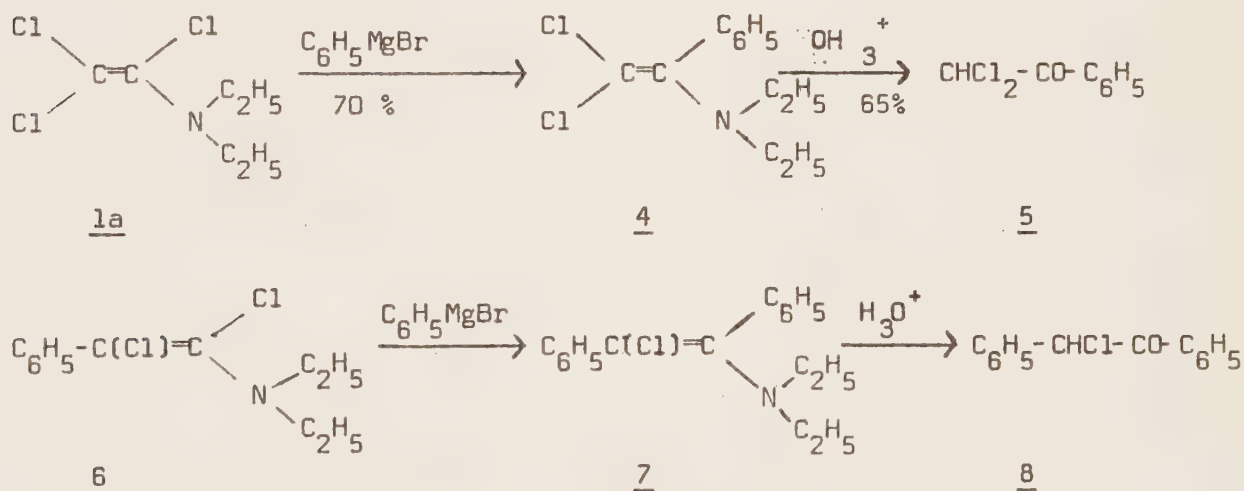
La réaction d'élimination conduisant aux ynamines est réalisée par attaque d'un atome de chlore par le butyllithium (réaction d'échange

halogène-métal] accompagnée de l'expulsion de l'ion chlorure en β

Si les organolithiens donnent facilement cette réaction d'échange halogènemétal (2), les organomagnésiens, par contre, préfèrent réagir selon une réaction globale de substitution (3).

Nous avons observé que la réaction des magnésiens sur les polychloroénamines est différente de celle des lithiens, mais varie selon la nature des radicaux portés par l'atome d'azote.

En effet, lorsque ces radicaux sont des groupes alcoyles, comme dans 1a ou 6, l'halogène géminé à l'azote, bien que vinylique, est très mobile et les magnésiens se substituent très facilement à ce chlore, en conduisant avec de bons rendements, aux chloroénamines 4 et 7. Ces dernières s'hydrolysent aisément en ω dichloroacétophénone 5 (25) et phényl-1 chloro-1 acétophénone 8 (26)



La chloroénamine 7 n'a pas été isolée, mais le produit brut de la réaction (6 $\rightarrow$ 7) hydrolysé permet d'obtenir 8 avec un rendement de 90%.

Cette réaction a été observée auparavant sur l'adduit du dichloroacétylène et de la N,N-diéthylamine(4) et plus récemment sur les α chloro-énamines (5) = $\Psi\Psi$

$\Psi\Psi$ On peut noter que les éthers vinyliques α,β dichlorés, substrats oxygénés équivalents aux énamines polychlorées sont substituée par le radical alcoyle du magnésien au carbone en β de la fonction éther (6).

Si l'organomagnésien est très encombré comme le bromure de tertibutylmagnésium, la substitution n'a pas lieu et nous récupérons une quantité importante du produit de départ.

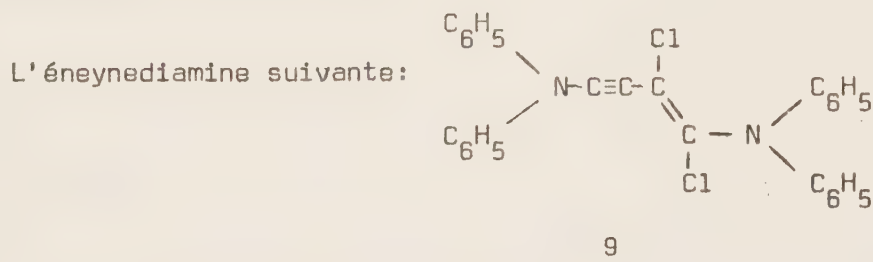
Si l'un des radicaux R' ou R" de l'énamine 1 est un radical aromatique, la mobilité de l'halogène géminé à l'azote diminue et la substitution est plus difficile. L'énamine 1b traitée par le magnésien du bromure d'éthyle ne donne que des traces du produit substitué.

Si les radicaux R' et R" sont tous deux aromatiques, comme dans 1c, nous n'observons plus du tout de substitution. Mais, par contre, si cette réaction est menée en présence d'HMPT, rendant le magnésien plus réactif (7), une réaction exothermique se déclenche pour donner, non pas une substitution, mais une réaction d'élimination des éléments d'HCl.

Néanmoins, nous n'avons pas isolé la chloroynamine 2c; mais son dimère, une éneynediamine.

- II- SYNTHÈSE D'UNE ENEYNEDIAMINE

=====

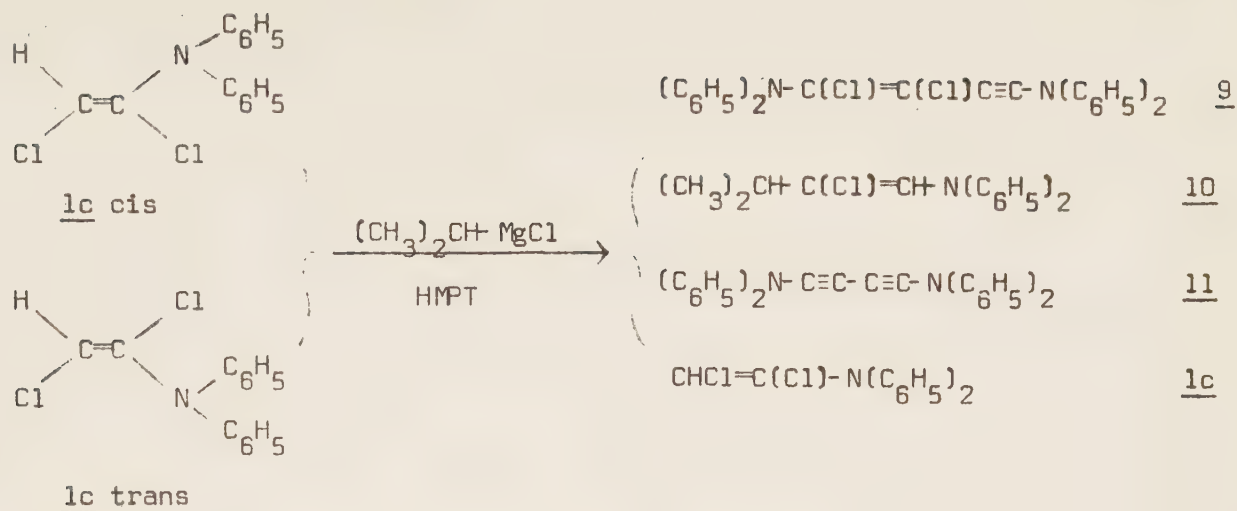


est en effet formée avec 30% de rendement lorsque l'énamine 1c (mélange cis et trans) est traitée par le magnésien du chlorure d'isopropyle en présence d'HMPT. A côté de 9 nous isolons également d'autres produits de réaction, à savoir:

30 % de $\text{CHCl}=\text{C}(\text{Cl})-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ 1 seul isomère.

8 % de $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{C}(\text{Cl})=\text{CH}-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$

traces de $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$



A - ETUDE DE L'ENEYNEDIAMINE 9

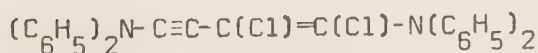
a) Etude physicochimique

L'analyse élémentaire, les spectres de résonance magnétique nucléaire et infra-rouge du composé 9 sont compatibles avec la structure d'une chloroynamine 2c. Mais la masse moléculaire qui est double de celle attendue montre que 9 est un dimère de cette chloroynamine.

Les méthodes spectroscopiques ne nous fournissent que peu de renseignements sur la structure de ces dérivés. 9 possède en spectroscopie infra-rouge une absorption intense à 2225 cm^{-1} , caractéristique d'une triple liaison activée par un hétéroatome. L'intensité et la place de cette bande suggèrent un enchainement $\text{>N-C}\equiv\text{C-}$ plutôt que $-\text{C}\equiv\text{C-Cl}$.

La spectroscopie ultraviolette montre que 9 est fortement conjuguée { λ 282nm(27.000) et λ 340nm(21.000) }.

Les structures α et β ci-dessous possédant un enchainement du type ynamine, sont toutes deux compatibles avec les données spectroscopiques. Nous avons montré par voie chimique que la structure de 9 est celle de α plutôt que celle de β .



α

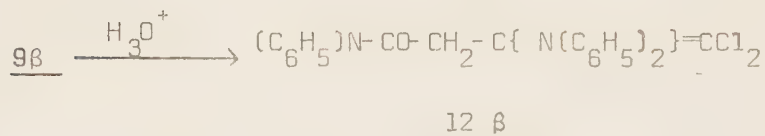
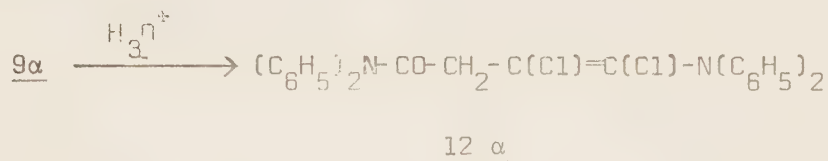


β

b. Détermination chimique de la structure de 9

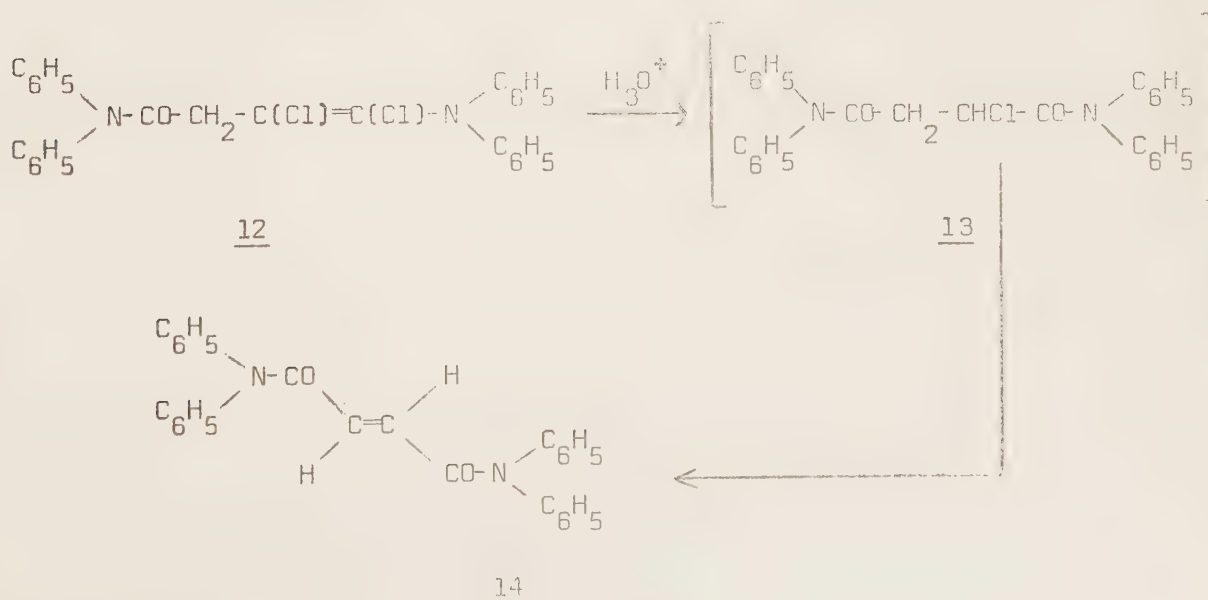
1) Hydrolyse

L'hydrolyse de 9 par une solution d'acide sulfurique à 10% à température ordinaire, n'affecte que la triple liaison pour conduire à l'amide correspondante.



Il est étonnant que le groupement dichloroénamine ne soit pas altéré par l'hydrolyse acide, alors que l'énamine 1c $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{Cl})=\text{CHCl}$ est transformée en N,N-diphénylchloroacétamide dans ces conditions (8)

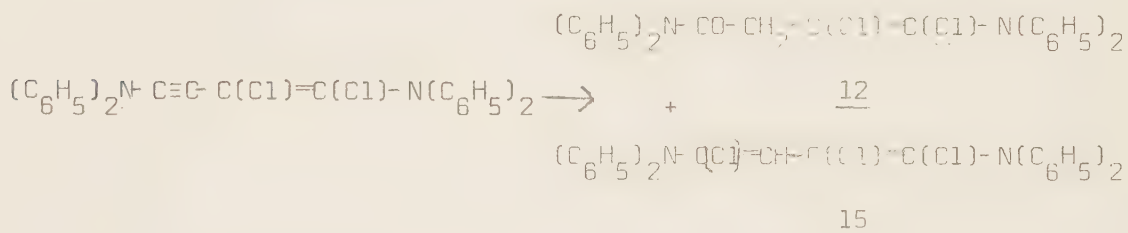
Si l'hydrolyse est menée dans des conditions plus dures (24h. à ébullition du dioxanne) nous isolons la N,N-diphénylamide de l'acide fumarique compatible avec la structure α mais pas avec la structure β



La chloroamide 13 formée intermédiairement perd HCl à cette température pour donner l'amide trans.

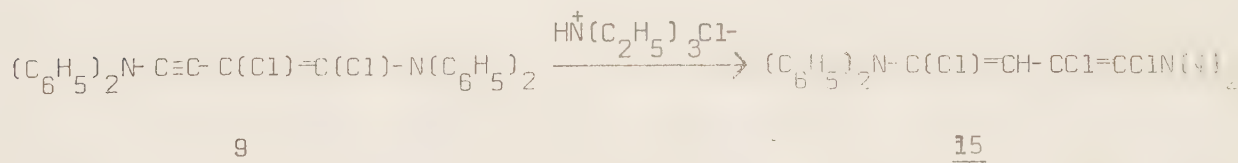
On sait que dans ces conditions les acides halogénosucciniques perdent quantitativement les éléments de l'hydracide (9) .

Lorsque l'hydrolyse est effectuée par de l'acide chlorhydrique à 10%, au lieu de l'acide sulfurique, nous isolons à côté de l'amide 12 une importante quantité de trichlorodienediamine 15 provenant de l'addition des éléments de HCl sur la triple liaison.



REPPE signale (10) que la vitesse d'addition de l'eau sur les acétyléniques en présence de sels d'Hg⁺⁺ est plus lente que celle de l'acide chlorhydrique. Ce doit être aussi le cas avec cette ynamine relativement peu réactive.

Nous avons montré que l'énamine 12 ne provient pas de l'hydrolyse de 15. Car si l'on prépare la bis N,N-diphényl trichlorbutadiène-diamine 15 par addition d'une quantité stoechiométrique de chlorhydrate de diéthylaniline sur l'énamine 9 et si on la traite par HCl à 10% pendant 24 h, elle n'est pas hydrolysée mais presque entièrement récupérée.

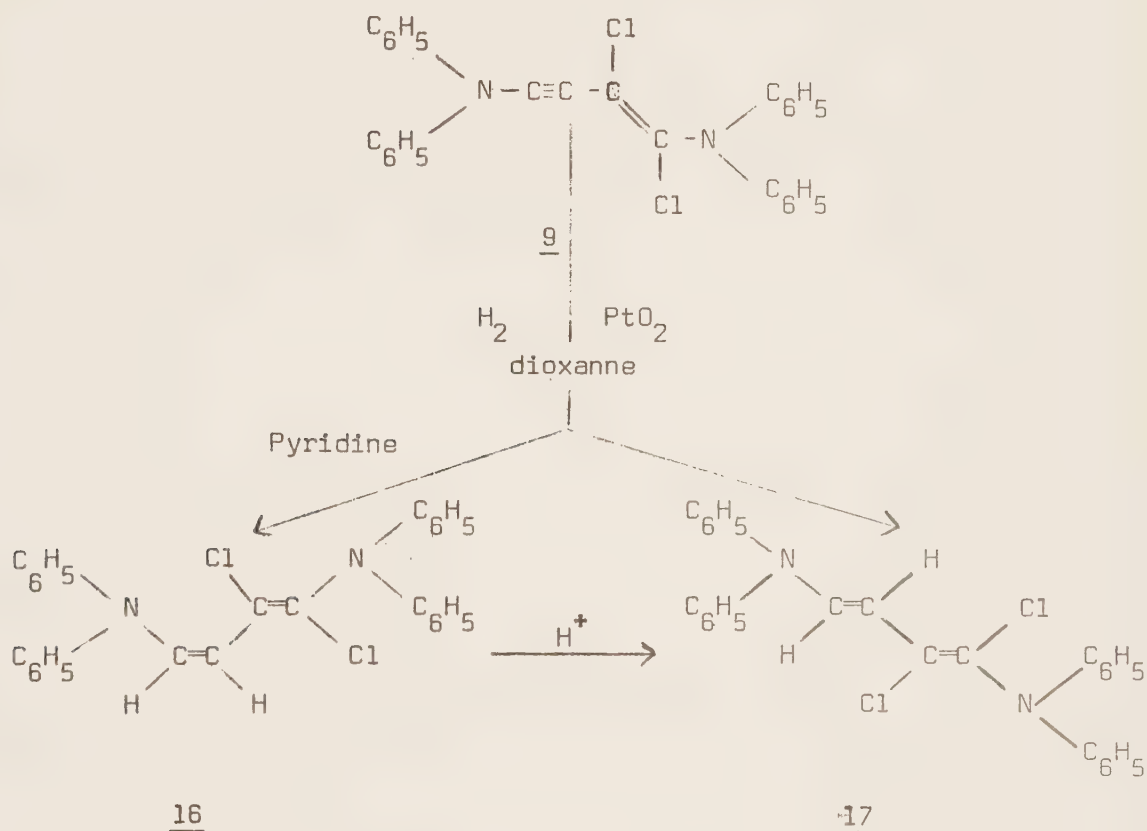


2) Hydrogénation

L'éneynediamine 9 absorbe une mole d'hydrogène sur PtO₂ et conduit en présence de traces de pyridine au composé cis hydrogéné 16

composé peu stable s'isomérisant en quelques heures en son isomère trans 17.

En absence de pyridine, seule 17 est isolée, les traces d'acide provenant de l'hydrogénolyse du chlore suffisent pour isomériser l'énamine 16 au fur et à mesure de sa formation.



Si l'on poursuit l'hydrogénation, l'hydrogénolyse des chlores provoque alors la polymérisation du milieu réactionnel.

c) Etude aux rayons X de l'Eneynediamine 9

Les difficultés rencontrées lors de l'hydrolyse de 9 et le peu de renseignements fournis par l'hydrogénation, nous a conduit à vérifier la structure proposée par une étude de diffraction aux rayons X[11]

La structure 9 a été confirmée et la géométrie des chlores

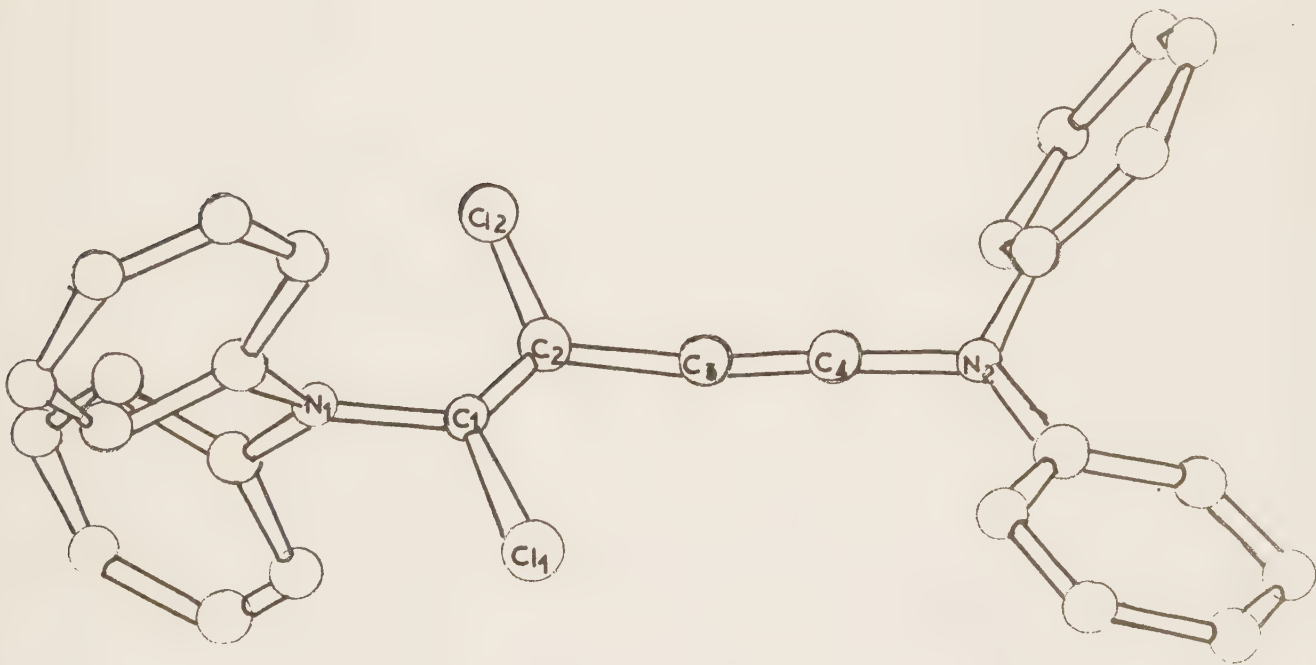
(trans l'un par rapport à l'autre) précisée.

L'éneynediamine 9 cristallise dans le système orthorombique avec les paramètres suivants:

a	9,54 Å	b	18,0 Å	c	27,9 Å
α	90,0°	β	90,0°	γ	90,0°

La maille élémentaire contient 8 molécules.

Cette étude met également en évidence une déformation au niveau de la triple liaison, les angles $C_2-C_3-C_4$ et $C_3-C_4-N_2$ étant respectivement de 171° et 176° au lieu de 180° si celle-ci était linéaire.



d) Essais d'interprétation sur la formation de 9

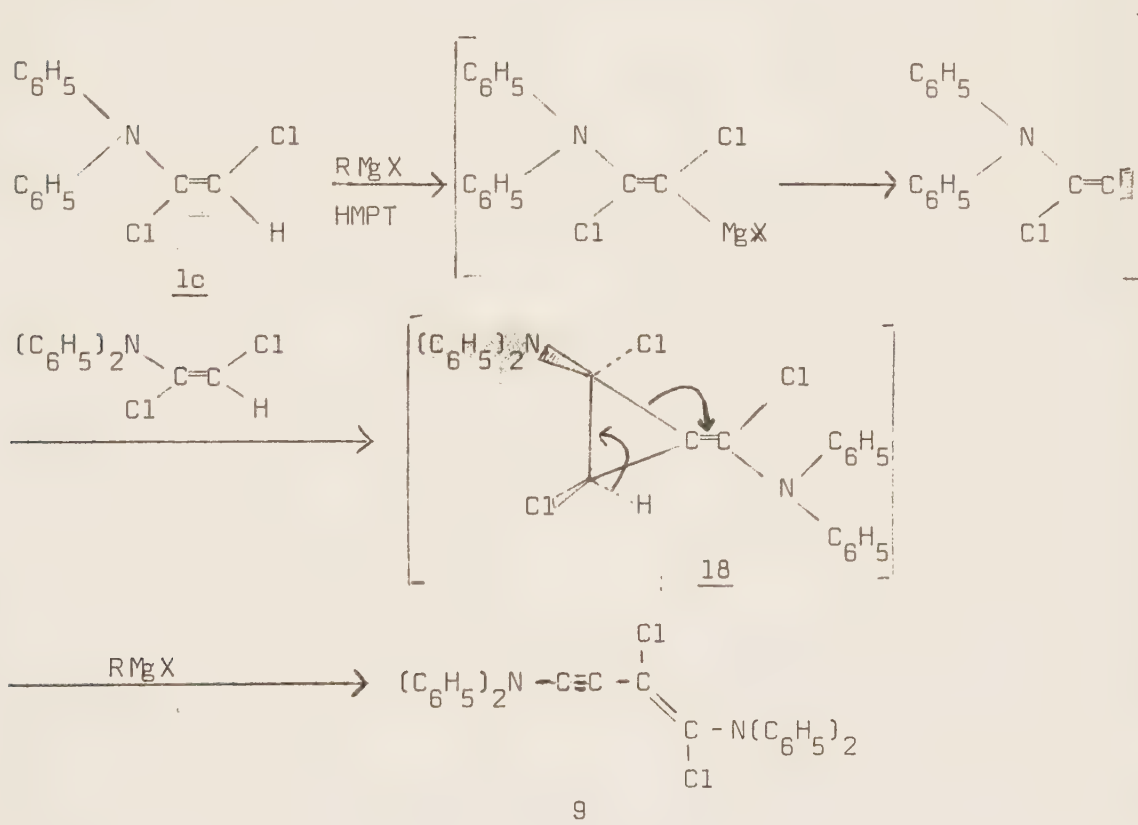
Il est possible, que le résultat inattendu, obtenu lors de la réaction du magnésien du chlorure d'isopropyle sur l'énamine dichlorée 1c puisse être interprété, en admettant que la métallation de l'énamine

soit suivie de l'élimination d'un ion chlorure, soit par β élimination, soit par α élimination.

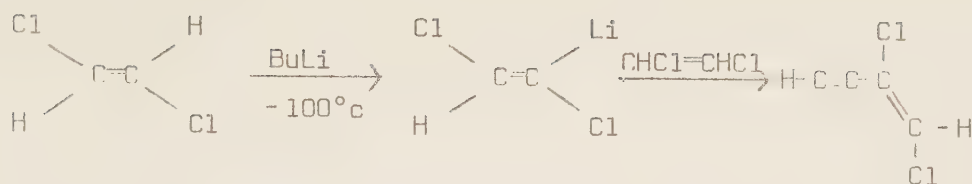
On peut penser que la β élimination est favorisée sur l'isomère cis (élimination anti) pour donner une chloroamine se polymérisant dans le milieu réactionnel.

L'énamine 1c trans, métallée, ne peut pas donner de trans élimination, mais seulement une cis élimination ou une α élimination.

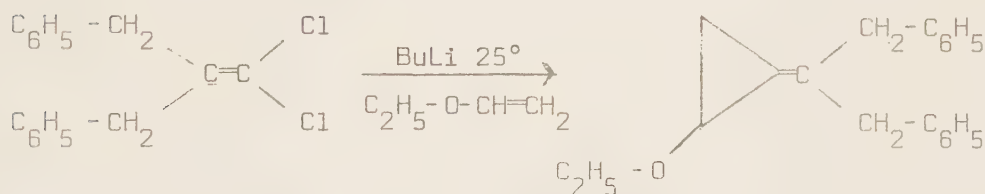
Le carbène ou carbénoïde obtenu par α élimination peut s'additionner sur une autre mole de 1c trans pour conduire à l'intermédiaire cyclopropanique 18 qui, perdant HCl, mène au produit 9 .



Ce dérivé 9 est également formé en quantité variable par action du butyllithium à basse température sur la même énamine 1c (1,12), réaction similaire à celle observée lors de l'action du butyllithium sur le trans dichloroéthylène (13)



La formation de carbènes vinyliques est relativement peu décrite, cependant KBRICH a pu montrer leur existence, en isolant le produit d'insertion d'un tel carbène sur l'éther d'éthyle et de vinyle (14)



B - ETUDE DE L'ENAMINE $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{C}(\text{Cl})=\text{CH}-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ 10

Lors de la réaction 1c $\rightarrow$ 9, à côté de l'isomère de 1c n'ayant pas réagi, nous obtenons une autre énamine 10 qui n'a jamais pu être isolée pure, mais toujours souillée de 1c.

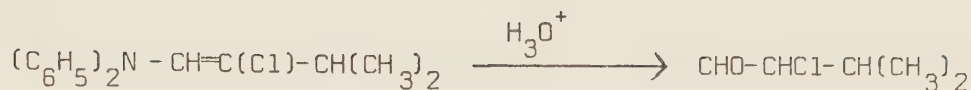
10 n'est autre que le produit de substitution de l'énamine 1c par le réactif de Grignard.

Si la présence dans le milieu réactionnel d'HMPT rend le magnésien plus nucléophile et permet la métallation de l'énamine, elle peut également accélérer la réaction de substitution pour conduire à 10.

Pour confirmer la structure probable $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}\{(\text{CH}_3)_2\text{CH}\}\text{C}=\text{CHCl}$ nous avons hydrolysé 10.

Le produit obtenu n'est pas la cétone chlorée $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}_2\text{Cl}$ attendue, mais l'aldéhyde chloré $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CHCl}-\text{CHO}$, aldéhyde comparé à un échantillon préparé par une autre voie (15).

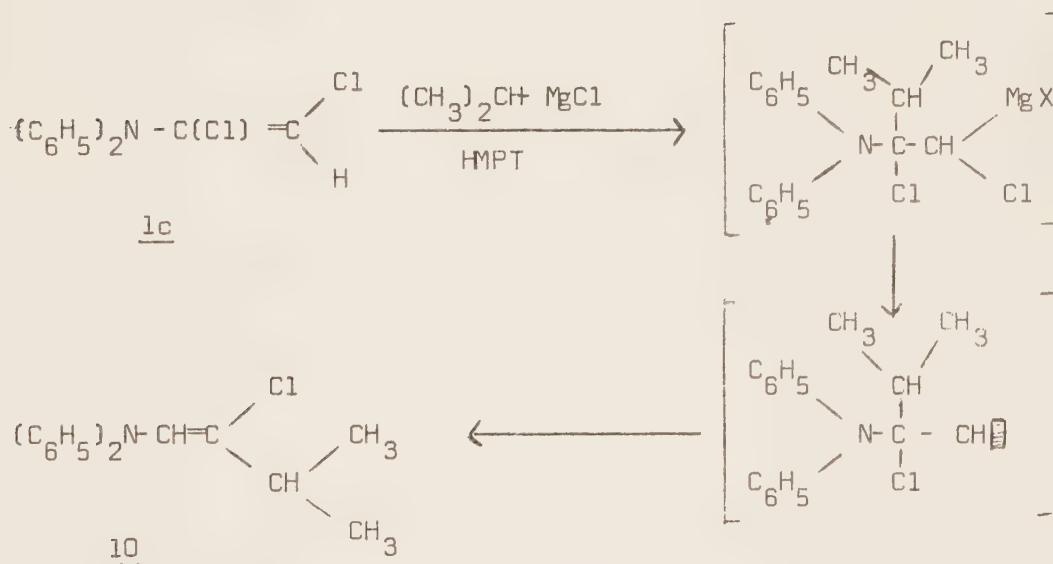
Seule la β chloroénamine $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}=\text{C}(\text{Cl})-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ peut correspondre, tant aux données spectroscopiques (masse, spectrographie RMN, de couplage entre le proton vinylique et le groupement isopropyle) qu'à l'hydrolyse.



10

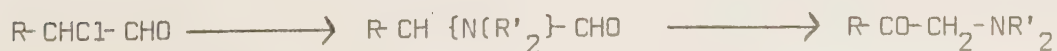
La formation de 10 est difficilement explicable. Toutefois, on peut obtenir 10 par les réactions suivantes : addition de l'organo-magnésien sur l'énamine et α élimination suivie de réarrangement.

Les interactions entre les groupements diphenylamino et isopropyle peuvent défavoriser la β élimination au profit de l' α élimination.



Nous n'avons pu effectuer la synthèse de 10 par une autre méthode.

La formation classique des énamines à partir des aldéhydes n'est pas applicable à cet exemple, car, d'une part, les α chloroaldehydes réagissent sur les énamines pour former les aminoaldehydes correspondants qui se transposent en α aminocétones (16) et d'autre part, la diphenylamine est une base trop faible pour attaquer le carbonyle.



-III- SYNTHÈSE des DIYNES DIAMINES

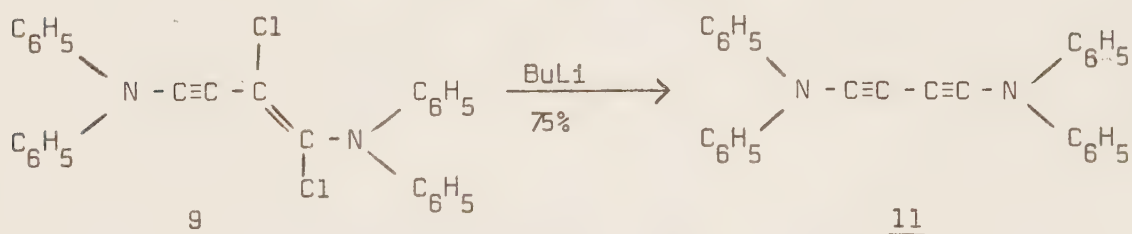
=====

Les diynes diamines du type $\text{>N-C}\equiv\text{C-C}\equiv\text{C-N}<$ n'ont pas encore été décrites dans la littérature, alors que leurs homologues souffrés, phosphorés sont connus depuis quelques années (17, 18, 19, 20). Les équivalents oxygénés eux, ne sont pas assez stables pour pouvoir être isolés (17).

Les ynamines étant des composés très nucléophiles et très réactifs, la présence de deux groupements aminoacétylène dans la même molécule devait rendre cette classe de dérivés particulièrement intéressante.

A - SYNTHÈSE de la DIYNE DIAMINE 11 PAR ACTION DU BuLi sur 9

La diyne diamine 11 isolée à l'état de traces lors de la réaction des organomagnésiens sur l'énamine 1c $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N-C(Cl)=CHCl}$ a été préparée avec de bons rendements à partir de l'enyne diamine 9 par action du butyllithium.



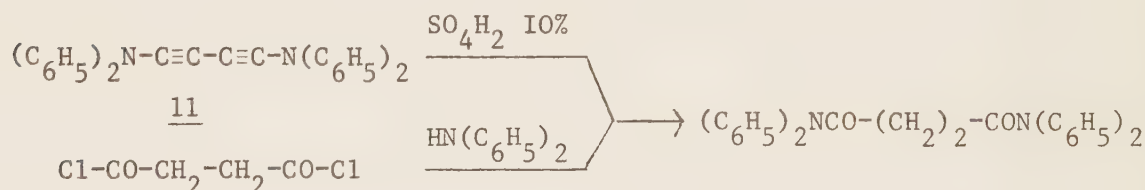
Le magnésien du chlorure d'isopropyle, est également capable de transformer 9 en 11, mais le rendement reste faible. Cette réaction explique la présence de 11 parmi les produits formés lors de l'attaque de 1c par les magnésiens.

La diynediamine $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N-C}\equiv\text{C-C}\equiv\text{C-N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ possède en spectroscopie infra rouge une bande d'absorption très intense à 2160cm^{-1} comportant deux inflexions à 2180 et 2140cm^{-1} . La vibration de valence

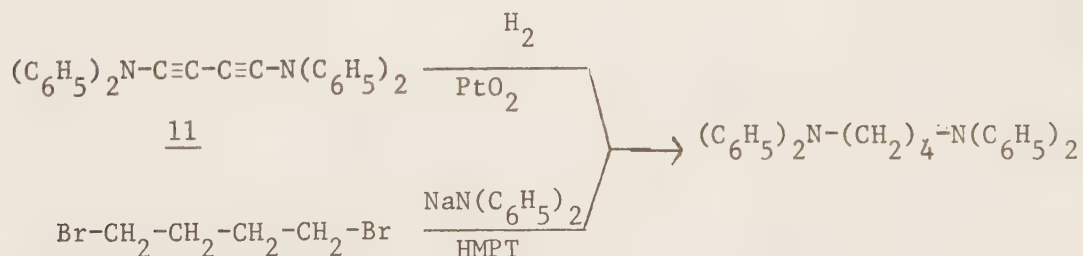
de la triple liaison $\text{-C}\equiv\text{C-}$ est plus basse que celle des ynamines substituées par des radicaux alcoyles, mais est comparable tant par sa place que par sa forme à celle de l'homologue souffré décrit par ARENS (17)

La grande conjugaison du système 11 est mise en évidence par la spectroscopie ultraviolette. 11 absorbe fortement à 272 nm ($\epsilon=50.000$) et très élevé si on le compare aux systèmes diéniques correspondants. (21)

L'hydratation de 11 conduit au produit normalement attendu, la bis N,N-diphényl succinamide, comparée à un échantillon préparé selon la méthode classique de formation des amides (22).

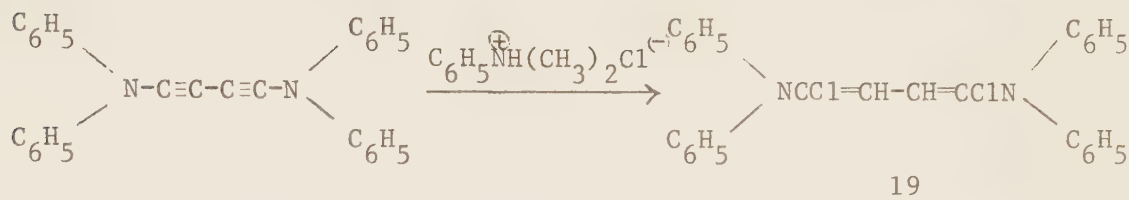


Les différents essais d'hydrogénation de 11 ne nous ont pas permis d'isoler les diénediamines récemment décrites (21). 11 ne se réduit pas en présence de Pd/C, tandis qu'en employant l'oxyde de platine l'hydrogénation très lente, (24 heures) conduit au produit totalement saturé. Le bis N,N-diphénylamino -1,4 butane ainsi obtenu a également été préparé à partir du diphénylamidure de sodium et du dibromobutane dans le HMPT (23).



Le bis N,N-diphénylamino-1,4 butadiyne-1,3 11 s'est avéré très peu réactif; il ne réagit pas sur les dérivés carbonylés qu'ils soient cétone ou aldéhyde tel que $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$.

Par contre, il additionne quantitativement les éléments de HCl pour conduire au bis N,N-diphénylamino-1,4 dichloro-1,4 butadiène 19.

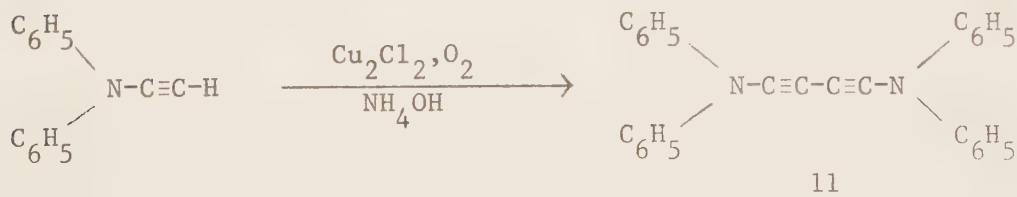


B - SYNTHESE DE DIYNEDIAMINE PAR OXYDATION DUPLICATIVE DES YNAMINES VRAIES.

La faible réactivité de 11 étant due à la présence des groupements aromatiques sur l'azote, nous avons essayé de réaliser la synthèse de diynediamines porteuses de radicaux alcoyles à l'azote.

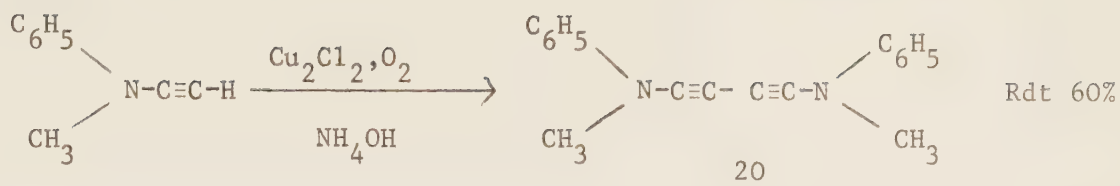
La méthode d'oxydation duplicative des acétyléniques vrais (24) reprise par ARENS (17) pouvait être une voie d'accès à ces composés.

Nous avons tout d'abord vérifié que cette méthode était bien applicable aux ynamines vraies en effectuant la synthèse de 11 à partir de la N,N-diphényl éthyndiamine.



On obtient ainsi 11 avec un rendement de 40%.

De la même façon la N phényl N méthyl éthyndiamine est oxydée en diynediamine 20.



Cette réaction n'a pu être généralisée aux ynamines porteuses de radicaux alcoyles à l'azote.

En effet, ces dernières sont sensibles à l'hydratation même en milieu alcalin.

Les essais par voie anhydre (pyridine, chlorure cuivreux) ne nous ont pas permis d'isoler les diynediamines correspondantes, le milieu réactionnel subissant une forte polymérisation.

---+---+---+---+---

Chapitre 2 - PARTIE EXPERIMENTALE

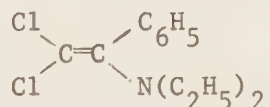
-I- ACTION des REACTIFS de GRIGNARD SUR LES ENAMINES POLYCHLOREES

Action du bromure de phénylmagnésium sur la N,N-diethyl trichloro vinylamine 1a : synthèse du dichloro-1,1 phényl-2 N,N-diethylamino-2 éthylène 4.

Le bromure de phénylmagnésium est préparé sous courant d'azote à partir de 16 g de bromobenzène (0,1 mole) et de 2,5 g de Mg dans 80 cm³ d'éther anhydre.

L'addition goutte à goutte de l'énamine 1a (15 g 0,075 mole) porte à ébullition le milieu réactionnel. Ce dernier est agité 2 h à reflux, puis hydrolysé à froid par une solution ammoniacale à 10%

On isole après distillation 15 g d'un liquide incolore 4



E_{0,03} 82°C

Rdt 70%

Analyse C₁₂H₁₅Cl₂N

Calc. % :	C 59,07	H 6,20	Cl 29,07	N 5,74
Tr :	59,2	6,37	29,1	5,58

Caractéristiques physiques

Infra-rouge (CCl₄)

$\nu_{\text{C}=\text{C}}$ 1540, 1580, 1600cm⁻¹

RMN (CCl₄) δ -CH₃ 1,05 ppm, t, 6H δ -CH₂- 3,0 ppm, q, 4H

Hydrolyse acide de la dichloroénamine 4 : formation d'une ω,ω dichloro acétophénone 5.

L'énamine 4 est préparée comme ci-dessus à partir de 15 g (0,075 mole) de 1a. Celle-ci n'est pas isolée, mais directement hydrolysée par une solution d'acide chlorhydrique à 10%.

On obtient 8,9 g de CHCl₂-CO-C₆H₅ 5.

E_{0,05} 60°c n_d²⁵ 1,568 Rdt 65%

Analyse C₈H₆Cl₂O

Calc. % : C 50,84 H 3,20 Cl 37,54

Tr. : 5I, 4 3,39 37,7

Caractéristiques physiques:

Infra-rouge (film)

$\nu_{\text{C=O}}$ 1710cm⁻¹

RMN(CCl₄)

δ -CHCl₂ 6,62 ppm, s, 1H

Action du bromure de phénylmagnésium sur l'énamine 6 : synthèse de la phényl-chlorobenzyl cétone 8.

7,30 g (0,03mole) de dichloroénamine 6, dilués dans 25 cm³ d'éther anhydre sont additionnés goutte à goutte à une solution de bromure de phénylmagnésium préparée à partir de 0,9 g de Mg, 5,80 g de bromobenzène et 25 cm³ d'éther anhydre.

L'addition est exothermique. Le milieu réactionnel agité une nuit à température ambiante est hydrolysé par une solution d'HCl 10%

On obtient 6,5 g de cristaux de $C_6H_5-CO-CHCl-C_6H_5$ 8.

F 65°C (Cyclohexane)

Rdt 90%

Analyse $C_{14}H_{11}OCl$

Calc.% : C 72,89 H 4,80 Cl 15,38

Tr. : 73,1 5,00 15,4

Caractéristiques physiques

Infra-rouge (CCl_4)

$\nu_{C=O}$ 1700 cm^{-1}

RMN ($CDCl_3$)

δ_{CHCl} 6,25 ppm, s, 1H

Action du bromure d'éthylmagnésium sur l'énamine $Cl_2C=C(Cl)N(C_6H_5)(CH_3)$ 1b

On introduit 4,75 g (0,02 mole) d'énamine 1b dilués dans un égal volume de THF anhydre sur 20 cm de bromure d'éthylmagnésium 1 N.

La réaction n'est pas exothermique. La solution est mise 2 h à reflux. Après hydrolyse par une solution de NH_4OH et de NH_4Cl à 0°C, la distillation permet d'isoler

3,70 g de $Cl \begin{array}{c} \diagup \\ C=C \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} Cl \\ \diagup \\ N(C_6H_5)CH_3 \end{array}$ 1b produit de départ récupéré.

-II- SYNTHESE D'UNE ENEYNEDIAMINE

Synthèse du bis N,N-diphénylamino-1,4 dichloro-1,2 butène-1 yne-3 9

Le magnésien du chlorure d'isopropyle est préparé à partir de 1,23 g de magnésium (0,05 mole) de pureté nucléaire, 4,3 g (0,055 M) de chlorure d'isopropyle et de 40 cm³ de THF anhydre.

L'addition de l'halogénure est menée de façon à ce que la température du milieu réactionnel ne dépasse pas 25°C. Le magnésien est ensuite filtré sous azote pour éliminer toute trace de Mg n'ayant pas réagi.

On ajoute sous courant de N_2 , 8,9 g (0,03 mole) de $(C_6H_5)_2N-C(Cl)=CHCl$ 1c dilués dans 15 g d'HMPT anhydre et fraîchement distillé.

Le milieu réactionnel s'échauffe et se colore en rouge foncé. L'ébullition du THF est maintenue par un léger chauffage pendant 2 h. Le contenu du ballon est hydrolysé par NH_4OH , NH_4Cl à $0^\circ C$.

Après séchage de la couche organique sur SO_4Na_2 et élimination des solvants, il reste 7,55 g d'une huile noirâtre que l'on chromatographie sur colonne d'alumine standard d'activité II-III en prenant l'héxane pour éluant.

a) Les fractions de tête sont évaporées et donnent 3 g d'une huile visqueuse incolore dont la composition est établie par spectrographie RMN soit:

-2,4 g de $(C_6H_5)_2N-C(Cl)=CHCl$ 1c (1 seul isomère)

RMN ($CDCl_3$) δ_{-CHCl} 6,4 ppm, s, 1H

-0,6 g de $(C_6H_5)_2N-CH=C(Cl)-CH(CH_3)_2$ 10

Plusieurs rectifications de cette huile n'ont permis qu'un enrichissement en énamine 10.

Caractéristiques physiques de 10

RMN ($CDCl_3$)

$\delta_{=CH-}$ 6,35 ppm, s, 1H

$\delta_{>CH-}$ 2,70 ppm, septuplet, 1H

δ_{-CH_3} 1,15 ppm, d, 6H

Spectrographie de masse (70 ev)

M^+ 271

b) Les fractions suivantes donnent 2,8 g d'un solide jaune clair de

$(C_6H_5)_2N-C(Cl)=C(Cl)-C\equiv C-N(C_6H_5)_2$ 9

F 106°c (hêxane)

Rdt 30%

Analyse $C_{28}H_{20}Cl_2N_2$

Calc. % : C 73,85 H 4,43 Cl 15,57 N 6,15

Tr. : 74,0 4,78 15,6 5,73

Caractéristiques physiques

Infra-rouge (CCl_4)

$\nu_{-C\equiv C-}$ 2225 cm^{-1}

$\nu_{>C=C<}$ 1585, 1485 cm^{-1}

Ultraviolet (cyclohexane)

λ_{max} 282 nm ($\epsilon = 27.000$)

λ_{max} 340 nm ($\epsilon = 21.000$)

Spectrographie de masse (70 ev)

M^+ 454

Hydrolyse de la N,N-diphényl-1 chloro-2 méthyl-3 butène-1 aminer 10

2 g d'un mélange de 65% d'énamine 1c et de 35% de 10 en solution étherée (soit $3,6 \cdot 10^{-3}$ mole de 10) sont traités par 5 cm³ de HCl 6N. à température ambiante pendant 30 mn.

La solution est extraite, lavée à l'eau, séchée puis distillée. On isole 225 mg d'un liquide incolore lacrymogène



Au-dessus de cette température passe un mélange de N,N-diphénylamine, chloroacétamide et d'énamine de départ.

Caractéristiques physiques de $(CH_3)_2CH-CHCl-CHO$

Infra-rouge (film)

$\nu_{=CH-}$ 2720 cm^{-1}

$\nu_{>C=O}$ 1730 cm^{-1}

RMN (CCl_4) $\delta\text{-CH}_3$ 1,1 ppm, d, 6 H $\delta\text{-CH-}$ 2,2 ppm, 7 raies, 1H $\delta\text{-CHCl-}$ 3,9 ppm, q, 1H $\delta\text{-CHO}$ 9,4 ppm, d, 1H

Spectrographie de masse (70 ev)

 M^+ 271

Les spectres de $(\text{CH}_3)_2\text{CH-CHCl-CHO}$ ont été comparés à ceux d'un échantillon authentique préparé par action du chlorure de sulfuryle sur l'isovaléraldéhyde (15) (E_{82}^{24} 60°C n_D 1,424)

Hydrolyse du bis N,N-diphénylamino-1,4 dichloro-1,2 butène-1 yne-3 9Synthèse de $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N-CO-CH}_2\text{-C(Cl)=C(Cl)-N(C}_6\text{H}_5)_2$ 12

900 mg (2.10^{-3} mole) de 9 sont agités à température ambiante pendant 24 h avec 5 cm³ d' H_2SO_4 à 10% et 40 cm³ de THF. La solution est lavée par CO_3Na_2 , diluée et reprise par l'acétate d'éthyle.

La phase organique est séchée et évaporée. On obtient:

650 mg de cristaux blancs de N,N-diphényl dichloro-3,4 N,N-diphénylamino-4 butènamide-3

Analyse $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}$

Calc. % : C 71,01 H 4,69 Cl 15,01 N 5,92

Tr. : 71,0 4,78 15,1 6,04

Caractéristiques physiquesInfra-rouge (CHCl_3) $\nu_{\text{C=O}}$ 1675cm⁻¹ $\nu_{\text{C=C}}$ 1595cm⁻¹

Ultra-violet (cyclohexane)

λ max 248 nm ($\epsilon=16.000$)

RMN (CDCl_3)

δ_{CH_2} 3,55 ppm, s, 2H

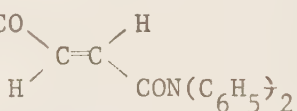
Spectrographie de masse (70 ev)

M^+ 472 pic de base m/e 250

Hydrolyse de $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}-\text{C}(\text{Cl})=\text{C}(\text{Cl})-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ 12 : formation du

bis N,N-diphényl fumaramide 14

500 mg de 12 ($1,1 \cdot 10^{-3}$ mole) 25 cm^3 de SO_4H_2 à 10% sont agités à reflux pendant 20 h. La solution est extraite au chloroforme, lavée par CO_3Na_2 , puis à l'eau pure. La phase organique séchée et évaporée nous donne :

-266 mg de cristaux blancs de $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NCO}$ 

F 282°C (alcool)

Rdt 60%

Caractéristiques physiques

Infra-rouge (CHCl_3)

$\nu_{\text{C=O}}$ 1650cm^{-1}

RMN (CDCl_3)

$\delta_{\text{C=CH-}}$ 7,15 ppm, s, 2H

Amide identique à un échantillon préparé à partir du dichlorure d'acide correspondant.

Hydrolyse de 9 par HCl 10% : formation du bis N,N-diphénylamino-1,4
trichloro-1,2,4 butadiene 15.

900 mg ($2 \cdot 10^{-3}$ mole) de $(C_6H_5)_2N-C(Cl)=C(Cl)-C\equiv C-N(C_6H_5)_2$ 9
sont hydrolysés par une solution composée de 25 cm³ d'HCl 10% et 90 cm³
de THF. Le milieu réactionnel homogène est agité 24 h à température
ordinaire, puis neutralisé par CO_3Na_2 , extrait à l'éther et séché.
Après évaporation des solvants, le précipité est recristallisé
dans un mélange cyclohexane-acétate d'éthyle.

La recristallisation fractionnée permet de séparer :

-0,3 g de $(C_6H_5)_2N-CO-CH_2-C(Cl)=C(Cl)-N(C_6H_5)_2$ 12

F 170°C

Rdt. 30%

-0,6 g de $(C_6H_5)_2N-C(Cl)=CH-C(Cl)=C(Cl)-N(C_6H_5)_2$ 15

F 143°C

Rdt. 60%

Analyse $C_{28}H_{21}Cl_3N_2$

Calc. % : C 68,36 H 4,30 Cl 21,62 N 5,69

Tr. ; 68,5 4,18 21,6 5,87

Caractéristiques physiques

Infra-rouge (CCl_4)

$\nu_{C=C}$ 1575, 1590 cm⁻¹

Ultraviolet (Cyclohexane)

λ max 278 nm ($\epsilon = 30.000$)

λ max 355 nm ($\epsilon = 19.500$)

RMN (CCl_4)

$\delta_{=CH}$ 6,5 ppm, s, 1H

Spectrographie de masse

M^+ 490 pic de base m/e 77

Synthèse du bis N,N-diphénylamino-1,4 trichloro-1,2,4 butadiène 15

On dissout 600 mg ($1,3 \cdot 10^{-3}$ mole) de 9 et 240 mg de chlorhydrate de N,N-diéthylaniline sec dans 10 cm³ de chlorure de méthylène. La solution est chauffée 30 mn à ébullition. Le solvant évaporé, le résidu est repris par 25 cm³ d'éther chaud et filtré pour éliminer l'excès de chlorhydrate. On isole :

450 mg de cristaux de $(C_6H_5)_2NC(Cl)=CH-C(Cl)=C(Cl)-N(C_6H_5)_2$

F 143°C (hexane) Rdt 70% 15

Le point de fusion du mélange de ces cristaux avec ceux obtenus lors de l'hydrolyse par HCl 10% de 9 ne présente pas de dépression.

Essai d'hydrolyse de 15

300 mg de $(C_6H_5)_2N-C(Cl)=CH-C(Cl)=C(Cl)-N(C_6H_5)_2$ 15

en solution dans 5 cm³ de H₂SO₄ à 10% et 25 cm³ de THF sont agités à température ambiante pendant 24 h. Après neutralisation par une solution de CO₂Na₂, la phase organique est évaporée, reprise par l'hexane bouillant et filtrée. Le filtrat est concentré à sec.

On obtient 250 mg de 15 inchangé.

Hydrogénation du bis N,N-diphénylamino-1,4 dichloro-1,2 butène-1

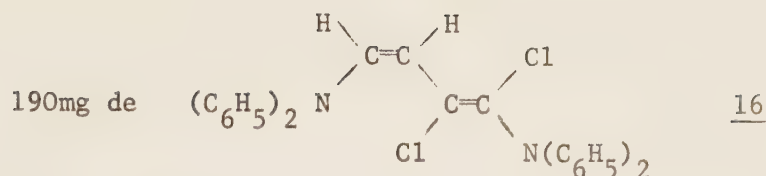
yne-3 9 : Synthèse de $(C_6H_5)_2N-CH=CH-C(Cl)=C(Cl)-N(C_6H_5)_2$ 16 et 17

a) Diénediamine 16 (cis)

460 mg de 9 (10^{-3} mole), 150 mg de PtO₂, 15 cm³ de dioxanne sont mélangés dans une fiole à hydrogèner. On ajoute 1 goutte de pyridine au milieu réactionnel, puis on agite la solution sous atmosphère d'hydrogène.

Lorsque 90 cm³ d'hydrogène sont absorbés, la réaction est arrêtée, le platine filtré. Le filtrat est évaporé à sec et repris par l'hexane à chaud.

Une recristallisation nous donne à côté de polymères :



F 140°C (hexane)

Rdt 40%

Caractéristiques physiques.Infra-rouge (CCl_4)

Ultraviolet (cyclohexane)

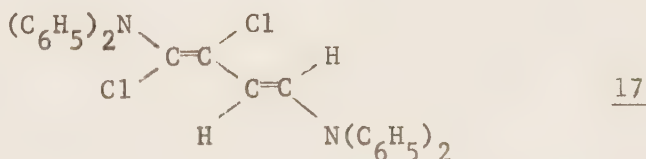
 λ_{max} 293 nm ($\epsilon = 23.000$) λ_{max} 356 nm ($\epsilon = 16.500$)RMN ($CDCl_3$) $\delta_{=CH-}$ 5,6 ppm, d, 1H (J = 8,5 HZ)

6,3 ppm, d, 1H (J = 8,5 HZ)

Une hydrogénation plus poussée ne conduit qu'à la formation de polymères.

b) Diènediamine 17 (trans)

1 g de 9 ($1,1 \cdot 10^{-3}$ mole), 100 mg de Pd/C, 10 cm³ de dioxanne absorbent 70 cm³ d'hydrogène en 1 h 30 mn. Après filtration du palladium sur charbon le dioxanne est évaporé. On recristallise 695 mg de produit hydrogéné 17



F 118°C (hexane)

Rdt 70%

Analyse $C_{28}H_{22}Cl_2N_2$

Calc. % :	C 73,52	H 4,85	Cl 15,50	N 6,13
Tr. :	73,3	4,91	15,2	6,08

Caractéristiques physiques :

Infra-rouge (CCl_4)

$\nu_{C=C} 1630 \text{ cm}^{-1}$

Ultraviolet (cyclohexane)

$\lambda_{\text{max}} 292 \text{ nm}$ ($\epsilon = 24.000$)

$\lambda_{\text{max}} 356 \text{ nm}$ ($\epsilon = 35.000$)

RMN ($CDCl_3$)

$\delta=CH-$ 5,9 ppm, d, 1H (J=13 HZ)

7,6 ppm, d, 1H (J=13 HZ)

Spectrographie de masse (70 ev)

M^+ 458 pic de base m/e 182

-III- SYNTHESE de DIYNEDIAMINES

Synthèse de la diyne diamine 11 $(C_6H_5)_2N-C\equiv C-C\equiv C-N(C_6H_5)_2$

a) Action du n.butyllithium sur $(C_6H_5)_2NC(Cl)(CO_2C_2H_5)_2$
.....

450 mg de 9 (10^{-3} mole) en solution dans 10 cm^3 d'éther anhydre sont traités à température ambiante par $0,5 \text{ cm}^3$ d'une solution de butyllithium dans l'hexane (2,4 N). Le milieu réactionnel est agité 3 h, puis hydrolysé par une solution glacée de NaCl.

On extrait 290 mg de $(C_6H_5)_2N-C\equiv C-C\equiv C-N(C_6H_5)_2$ 11

F 130°C

Rdt 75%

b) Action du chlorure d'isopropylmagnésium sur 9
.....

On additionne 350 mg de 9 ($0,75 \cdot 10^{-3}$ mole) dissous dans 6 g de HMPT et 3 cm³ de THF à une solution de chlorure d'isopropylmagnésium préparée à partir de 0,6 g de Mg (0,025 mole) et 2,15 g de Cl-CH(CH₃)₂ (0,024 mole)

Le milieu réactionnel est porté 2 h à reflux.

Après hydrolyse par NH₄Cl + NH₄OH glacés, on obtient une huile résiduelle qui est chromatographiée sur colonne d'alumine d'activité II-III (éluant hexane)

A côté de polymères et de trace de 9, on isole 70 mg de 11

F 130°C

Rdt 23%

Hydrogénation de la bis N,N-diphénylamino-1,4 butadiyne : formation de (C₆H₅)₂N-(CH₂)₄-N(C₆H₅)₂.

390 mg de (C₆H₅)₂N-C≡C-C≡C-N(C₆H₅)₂ 11 dans 8 cm³ de dioxanne sec fraîchement distillé, sont hydrogénés en présence de 100 mg de PtO₂. L'hydrogénation est lente et demande 24 h sous forte agitation.

La solution est filtrée pour éliminer le platine et le dioxanne est chassé.

On isole 265 mg de bis N,N-diphénylamino-1,4 butane.

F 136°C (hexane) aiguilles blanches Rdt 65%

Analyse C₂₈H₂₈N₂

Calc. % :	C 85,68	H 7,19	N 7,15
Tr. :	85,3	6,94	7,02

Caractéristiques physiques :

RMN (CCl₄)

$\delta_{CH_2} \begin{array}{l} \diagup C \diagdown \\ \diagdown C \diagup \end{array}$ 1,7 ppm, quintuplet 4H

$\delta_{CH_2-N} \begin{array}{l} \diagup C \diagdown \\ \diagdown C \diagup \end{array}$ 3,7 ppm, t, 4H

Préparation du bis N,N-diphénylamino-1,4 butane (C₆H₅)₂N-(CH₂)₄-N(C₆H₅)₂

A une solution contenant 0,1 mole de NaNH_2 dans 60 cm³ d'HMPT on ajoute goutte à goutte 16 g (0,1 mole) de diphénylamine dans 25 cm³ d'HMPT.

Le milieu réactionnel s'échauffe légèrement avec dégagement d' NH_3 . On chauffe 3 h à 70°C en agitant, puis on additionne 10,8 g (0,05 mole) de dibromobutane dans 10 cm³ d'HMPT, la température étant maintenue encore 3 h à 70°C.

Le milieu réactionnel est versé dans l'eau glacée. Le précipité obtenu est filtré et séché.

Après recristallisation dans l'hexane, on obtient le bis N,N-diphénylamino-1,4 butane (F 138°C)

Le point de fusion du mélange de ces cristaux avec ceux obtenus par hydrogénation de 11 ne subit pas de dépression.

Hydrolyse du bis N,N-diphénylamino-1,4 butadiyne 11 : formation de la bis N,N-diphényl succinamide.

385 mg (10^{-3} mole) de $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ 11 en solution dans 15 cm³ de THF et 5 cm³ d' H_2SO_4 à 10% sont agitées à température ordinaire pendant 24 h. La solution lavée à l'eau, est extraite au chloroforme, puis séchée.

On obtient 230 mg de $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$.

F 239°C (alcool)

Rdt 55%

L'amide ainsi obtenue est identique à un échantillon préparé selon (22) (litt. F 234°C)

Essai de condensation de la diynediamine 11 sur le benzaldéhyde

On ajoute à température ambiante, 200 mg de $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ dilués dans 5 cm³ de THF à 200 mg de 11 solubilisés dans 10 cm³ de THF.

Après 3 h de reflux, la condensation ne s'est pas faite. Si l'on ajoute quelques gouttes d'éthérate de BF_3 , le milieu réactionnel noircit et polymérise.

Synthèse du bis N,N-diphénylamino-1,4 dichloro-1,4 butadiène 19

La diynediamine 11 500 mg ($1,3 \cdot 10^{-3}$ mole) est mise en solution avec 480 mg de chlorhydrate de diéthylaniline ($2,6 \cdot 10^{-3}$ mole) dans le chlorure de méthylène (5 cm³). Le mélange est porté 2 h à ébullition de CH_2Cl_2 . Après élimination du solvant, le résidu est chromatographié sur alumine standard II-III (éluant hexane).

On obtient 400 mg de $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}-\text{C}(\text{Cl})=\text{CH}-\text{CH}=\text{C}(\text{Cl})-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ 19

F 148°C (hexane)

Rdt 65%

Analyse $C_{28}H_{22}Cl_2N_2$

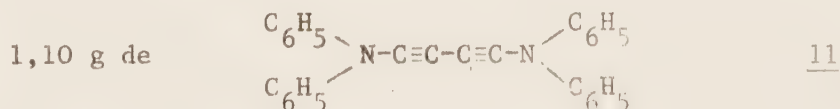
Calc. % : C 73,52 H 4,85 Cl 15,50 N 6,13

Tr. : 73,3 4,85 16,1 6,07

Caractéristiques physiquesRMN ($CDCl_3$) δ =CH- 6,15 ppm, s, 2HSynthèse du bis N,N-diphénylamino-1,4 butadiyne $(C_6H_5)_2N-C\equiv C-C\equiv C-N(C_6H_5)_2$

2 g (0,01 mole) de N,N-diphénylamino éthyne $H-C\equiv C-N(C_6H_5)_2$ sont introduits dans un appareillage à hydrogénation. L'ynamine est solubilisée dans 15 cm³ de méthanol. On ajoute 1 g de Cu_2Cl_2 et 6 cm³ de NH_4OH concentré. L'appareillage est purgé et mis sous atmosphère d'oxygène. Une agitation énergique est maintenue pendant 3 h, l'absorption d'oxygène est de 85 cm³. La solution est alors lavée à l'eau et extraite 3 fois à l'éther.

Après séchage sur sulfate de magnésium et élimination de l'éther, nous obtenons un précipité recristallisé dans l'hexane, soit:



F 130°C

Rdt 55%

Analyse $C_{28}H_{20}N_2$

Calc. % : C 87,47 H 5,25 N 7,29

Tr. : 87,3 5,56 7,13

Caractéristiques physiquesInfra-rouge (CCl_4) $\nu_{C\equiv C}$ 2140, 2160, 2180 cm^{-1}

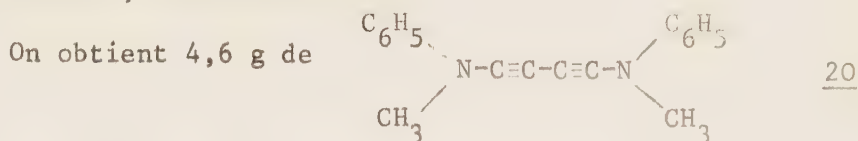
Ultraviolet (cyclohexane)

 λ max 275 nm ($\epsilon = 54.000$)

Synthèse du bis N-phényl, N-méthyl butadiyne 20

La préparation de cette ynamine est identique à celle décrite ci-avant, en partant de 8 g de $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)$ (0,06 mole) 70 cm³ de méthanol, 6 g de Cu_2Cl_2 et 35 cm³ d' NH_4OH cc, sous atmosphère d'oxygène.

La réaction est exothermique et très rapide. Après 30 mn d'agitation, l'absorption d'oxygène est de 500 cm³. La solution traitée comme précédemment donne une huile qui est chromatographiée sur colonne d'alumine standard, activité II-III.



F 102°C (hexane) aiguille blanche Rdt 60%

Analyse $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_2$

Calc. % :	C 83,05	H 6,20	N 10,76
Tr. :	83,46	6,20	10,9

Caractéristiques physiques

Infra-rouge (CCl_4)

$\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ 2140

Ultraviolet (cyclohexane)

λ_{max} 275 nm ($\epsilon = 55.000$)

RMN (CCl_4)

δ_{CH_3} 3,35 ppm, s, 6H

Essai de duplication de la N-morpholino éthynylamine $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{N} \begin{array}{|c|} \hline \text{O} \\ \hline \end{array}$

A 1,5 g de Cu_2Cl_2 dissous dans 60 cm³ de pyridine sèche, on ajoute une solution de 50 cm³ de ce même solvant et 3 g de N-morpholino éthynylamine (0,027 mole). On agite le mélange sous atmosphère d'oxygène. La réaction est exothermique et absorbe 240 cm³ d'oxygène.

Après évaporation de la pyridine, il reste un résidu gommeux qui ne peut être extrait par l'hexane bouillant.

Chapitre 2 - BIBLIOGRAPHIE

+++++

- 1) - J. FICINI, A. DUREAULT, J.d'ANGELO, C. BARBARA, bull.soc.chim.(à paraître)
- 2) - R.G. JONES, H. GILMAN. Revue d'ensemble des réactions d'échange halogène-métal. Org.Réactions J.Wiley and Sons, N.Y. (1951) Vol.VI,339.
- 3) - a) M.S. KHARASCH, C.F. FUCHS, J. org. chem. 1945, 10 , 292.
 b) V. FRANZEN, Chem. ber.1954, 87, 1148.
 c) H.K. BLACK, O.M.S. HORN, B.C.L. WEEDON, J. Chem. soc.1954, 1704.
 d) M.S. KHARASCH, O. REINMUTH. Grignard réactions of non metallic substances , Prentice-Hall N.Y. 1954, p 1054.
 e) E. OTT, W. BOSSALER, ber, 1943, 76, 88.
 f) H.G. VIEHE, chem. ber. 1959, 92, 3064
 g) H. NORMANT, J. VILLIERAS, C. R. Acad.sci. 1965, 260, 4535
- 4) - E. OTT, G. DITTUS, H. WEISSENBURGER, Ber. 1943, 76, 84
- 5) - L. GHOSEZ, B. HAVEAUX, H.G. VIEHE, Angew. chem.Int. ed.1969, 8 454
- 6) - J. NORMANT, Bul.soc. Chim., 1963, 1876,
- 7) - H. NORMANT, bull.soc. Chim. 1968, 791.
- 8) - A.J. SPEZIALE, L.R. SMITH, J. Amer. Chem. Soc. 1862, 84, 1868.
- 9) - W. LOSSEN, E. MENDTHAL, Ann. Chem. 1906, 348, 261.
- 10) - W. REPPE, An. Chem. 1955, 596, 51.
- 11) - Nous remercions le Dr. STREIB qui a effectué et interprété les spectres de rayons-X.
- 12) - A. DUREAULT, thèse de spécialité - fac. Sci. Paris 1970.
- 13) - G. KÖBRICH et H. BUTTNER, Tétrahédon, 1969, 25, 2223

- 14) - G. KÖBRICH, W. DRISCHELL, *Tétrahédron*, 1966, 22, 2621
- 15) - C. L. STEVENS, E. FARKAS, B. GILLIS, *J. Amer. Chem.Soc.* 1954, 76, 2695
- 16) - A. KIRMANN, L. DUHAMEL, P. DUHAMEL, *Bull. Soc. Chim.* 1966, 1732
- 17) - J.F. ARENS, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1956, 75, 1459
- 18) - C. CHARRIER, W. CHODKIEWICZ, P. CADIOT, *Bull. Soc. Chim.* 1970, 1002.
- 19) - J. BENAÏM, *C.R. Acad. Sci.* 1965, 261, 1996.
- 20) - H. HARTMANN, B. KARBSTEIN, W. REISS, *Naturwissenschaften* 1965, 52, 59
- 21) - J. D'ANGELO, *Bull. Soc. Chim.* 1970, 2415.
- 22) - a) K. AUWERS, *Ann. Chem.* 292, 194
b) A. PIUTTI, *Gazz. Chim. Ital.* 14, 467
- 23) - H. NORMANT, T. CUVIGNY, *Bull. Soc. Chim.* 1965, 1867.
- 24) - C. GLASER, *Chem. Ber.* 1869, 2, 422.
- 25) - J.G. ASTON, J.D. NEWKIRK, D.M. JENKINS, J. DORSKY, *Org. Synth. J.Wiley and Sons, New-York*, 1955, Coll. Vol.III p.538
- 26) - A.M. WARD, *Org. Synth. John Wiley and Sons, N.Y.* 1943, Coll.Vol.II,p.159

==+==+==+==+==+==+==

CHAPITRE 3

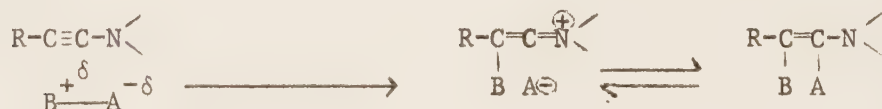
REACTIVITE des YNAMINES

INTRODUCTION

Les ynamines se comportent vis-à-vis des substrats polaires comme de puissants agents nucléophiles et peuvent donner lieu à une chimie nouvelle, riche de possibilités, aussi bien dans le domaine des cycloadditions



que dans celui des additions sur la liaison carbone-carbone.



Nous nous limiterons dans ce chapitre à l'étude de la cycloaddition de la N,N-diéthyl phényl éthylamine sur un substrat très électrophile, l'acétylène dicarboxylate de méthyle et développerons l'addition de composés à hydrogène mobile AH sur différents types d'ynamines.

-I- CYCLOADDITION DE LA N,N-DIETHYL PHENYL ETHYNYLAMINE AVEC 1'ACÉTYLÈNE
=====

DICARBOXYLATE DE METHYLE.
=====

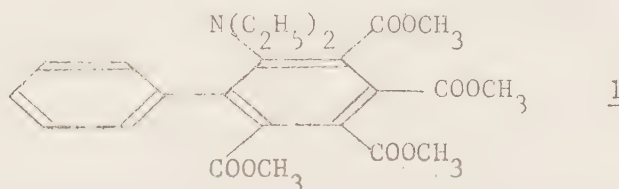
Il est connu (1) que les énamines des cétones cycliques ou des aldéhydes réagissent sur le diester acétylénique, 1'acétylène dicarboxylate de méthyle, pour donner, dans une première étape un dérivé cyclobuténique qui se réarrange ensuite

Les ynamines, agents très nucléophiles, pouvaient également donner une réaction similaire et conduire non pas à un dérivé cyclobuténique comme dans le cas des énamines, mais à un dérivé cyclobutadiénique.

Cyclobutadiène, qui serait stabilisé, comme l'a suggéré ROBERTS (2) par la présence de groupements donneurs-accepteurs d'électrons.

L'acétylène dicarboxylate réagit bien à froid pour donner un dérivé cristallisé, mais la composition de ce dernier n'est pas compatible avec le cyclobutadiène proposé. L'adduit formé comporte 2 moles d'acétylénique pour une mole d'ynamine.

Les données physico-chimiques IR et UV sont en accord avec celles d'un dérivé du biphényl 1. (3)

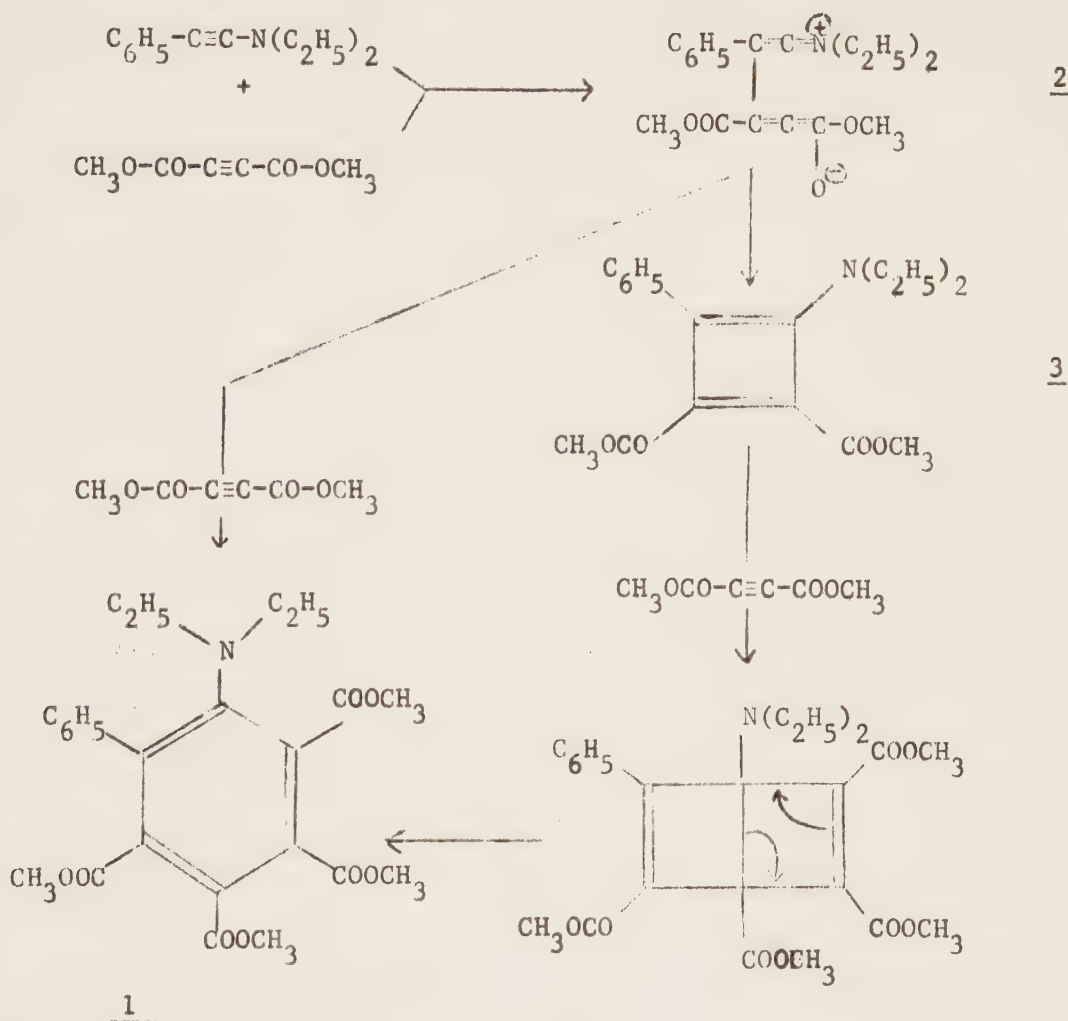


Le méthyle du carbéthoxy voisin du groupement phényle résonne à champ plus fort que les méthyles des autres groupements carbéthoxy, ce qui est attendu pour un dérivé de structure biphénylique.

Ce résultat est en accord avec celui publié dans le même temps par le Laboratoire du Professeur VIEHE. (4)

Quant à la formation du dérivé biphénylique 1, on ne peut savoir à priori s'il provient d'une réaction de Diels et Alder entre un cyclobutadiène intermédiaire 3 et 1'acétylène dicarboxylate de méthyle, ou

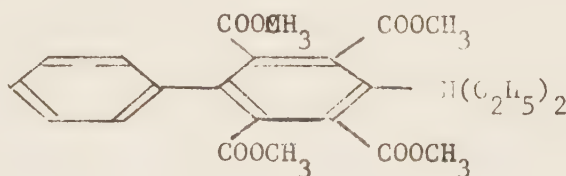
bien de l'attaque d'une deuxième molécule d'acétylène dicarboxylate sur l'intermédiaire chargé 2.



Nous n'avons jamais pu isoler l'intermédiaire de cette réaction, même en opérant avec un grand défaut d'acétylène dicarboxylate. Les essais de mise en évidence, soit de l'ion dipolaire 2, soit du cyclobutadiène 3, par inclusion d'une molécule de phénylacétylène utilisé comme solvant, se sont avérés négatifs. De même, la condensation en présence de bromure de nickel ou d'acétylacétonate de nickel pour complexer le cyclobutadiène 3, n'a pas donné les résultats escomptés.

Dans tous les cas, il se forme exclusivement le dérivé biphénylique 1.

Néanmoins, le passage par l'intermédiaire 3 nous semble peu probable, car la condensation d'une deuxième molécule d'acétylène dicarboxylate sur 3 aurait conduit non seulement à 1, mais également à son isomère biphénylique suivant que nous n'avons jamais pu mettre en évidence:

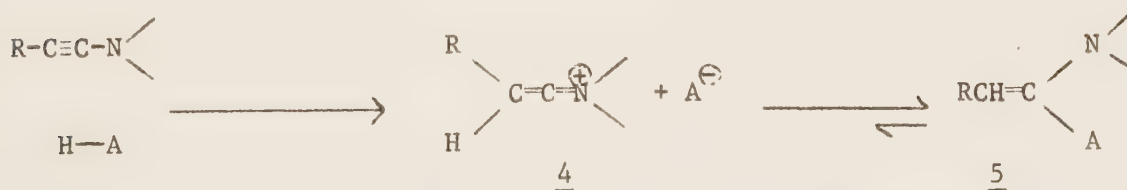


Les cycloadditions dont nous venons de donner un exemple ont été largement étudiées dans notre Laboratoire, plus particulièrement les condensations avec les arynes (5) et les dérivés étyléniques activés par des groupements accepteurs (6).

La variété des produits obtenus, difficilement accessibles par d'autres voies, et la simplicité de ces réactions, font des ynamines de précieux agents de synthèse.

-II-ADDITION des ALCOOLS SUR LES YNAMINES

Les réactions d'addition des composés AH sur les ynamines sont des réactions de protonation, suivies d'une attaque du groupement A⁻ sur la structure cétène immonium formée 4

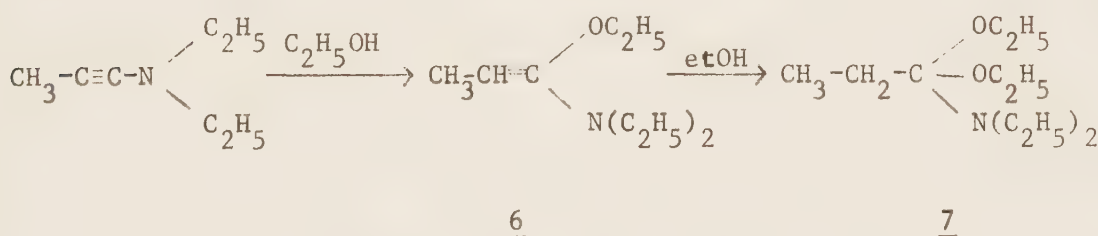


Toutefois cette deuxième étape n'a pas lieu lorsque le groupe A⁻ est un groupement encombrant ou peu réactif.

Ces additions électrophiles ont été réalisées avec des acides faibles tels que les alcools, les amines (4, 7, 8,) ou des composés possédant un hydrogène acide sur une liaison carbone-hydrogène (9).

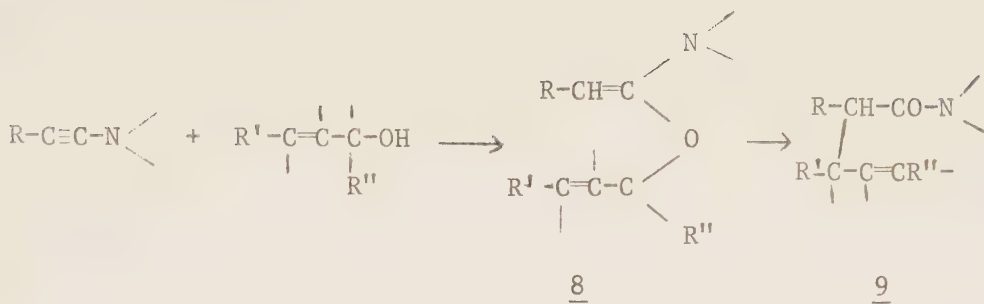
Elles sont d'autant plus aisées que le PKa du composé AH est peu élevé. L'hydratation des ynamines est en général lente en milieu neutre; en effet, pour des PKa voisins de 15, la protonation est faible et il est souvent nécessaire de catalyser par de l'éthérate de trifluorure de bore. La facilité de l'addition est aussi fonction de la basicité de l'ynamine. Par exemple, les ynamines substituées par un groupement aromatique à l'azote ou au carbone, telles $C_6H_5-C\equiv C-N<$, $R-C\equiv C-N(C_6H_5)(CH_3)$, ne réagissent pas sur l'éthanol qu'en présence de BF_3 pour conduire à l'aminoacétal de cétène du type 5 ($A=OC_2H_5$) (4), alors que la N,N-diéthyl amino propyne $CH_3-C\equiv C-N(C_2H_5)_2$ additionne l'alcool éthylique lorsque celui-ci est pris pour solvant, sans qu'il y ait besoin de catalyseur.

Dans ce dernier cas, on ne peut isoler l'acétal mixte de cétène 6, même en opérant en solution diluée avec un défaut d'éthanol, une deuxième molécule intervenant dans la réaction pour former l'acétal de la N,N-diéthyl propanamide 7. De tels dérivés à structure trivalente mixte ont déjà été décrits. (10, 11a)



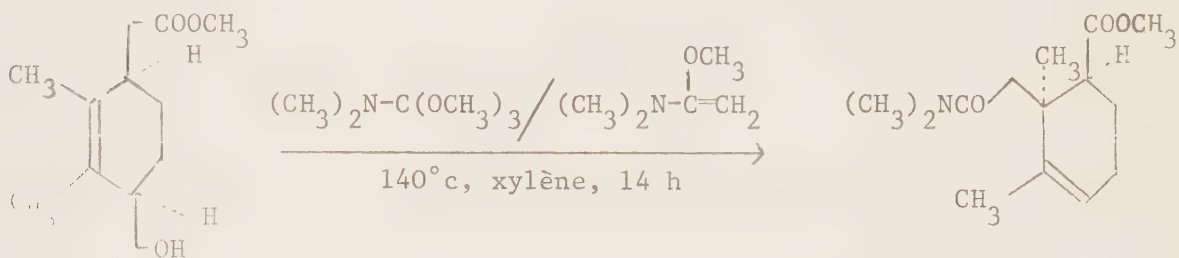
A - ADDITION DES ALCOOLS ALLYLIQUES

Nous avons pensé que l'addition des alcools du type allylique sur la triple liaison des ynamines, conduisant à un amino acétal de cétène 8 pourrait évoluer par un réarrangement de Claisen vers les amides 9 (8).

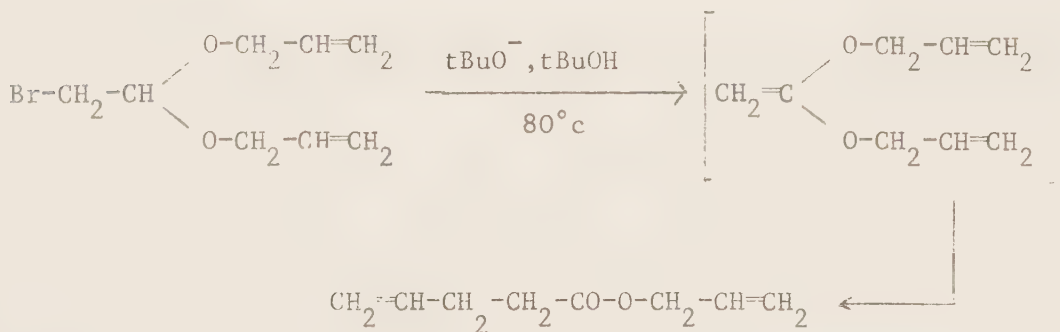


Ces amides 9 α alcoylés devaient alors comporter une chaîne éthylénique avec une double liaison en γ de la fonction amide.

Tel est, en effet, le cas de l'action des alcools de structure allylique sur l'acétal diméthylique de la N,N-diméthylacétamide, (11) qui doit faire intervenir un intermédiaire du type 8.



On peut également attribuer à un tel mécanisme l'échec rencontré dans la synthèse des acétals de cétènes allyliques et benzyliques (12).



Nous avons fait réagir de nombreux alcools allyliques sur des ynamines variées et obtenu les amides correspondantes avec de bons rendements.

Nous n'avons jamais pu isoler l'aminoacétal 8 intermédiaire. Le réarrangement de Claisen est, dans notre cas, instantané, que la réaction soit conduite en solution étherée et en présence de BF_3 à température ordinaire, ou sans solvant et sans catalyseur.

La présence d'un groupement dialkyl amino ou d'une fonction éther sur la liaison vinylique, permet d'abaisser suffisamment l'énergie d'activation de la transposition pour qu'il ne soit pas nécessaire d'atteindre des températures voisines de 200°C , comme c'est le cas en ce qui concerne la transposition de Claisen classique.

L'avantage de notre méthode sur celle proposée par Meerwein (11) est de pouvoir obtenir les amides éthyléniques dans des conditions très douces, alors que l'addition d'alcools allyliques aux acétals de formamide nécessite une température de 140°C .

a) Addition des alcools allyliques primaires

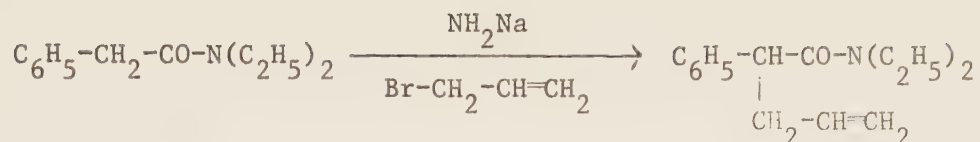
Les alcools allyliques primaires s'additionnent aisément en solution étherée et conduisent aux amides γ éthyléniques, avec des rendements variant de 35 à 80%.

Le produit de la réaction est exempt de l'amide isomère pouvant provenir de la transposition allylique de l'alcool.

Nous avons ainsi une bonne méthode de préparation des amides γ éthyléniques, où la double liaison est fixée sans aucune ambiguïté.

Toutefois, l'amide obtenue est presque toujours souillée de traces de $\text{R-CH}_2\text{-CO-N}$  provenant de l'hydratation de l'ynamine, car les alcools allyliques sont difficiles à obtenir rigoureusement anhydres.

Nous avons vérifié sur un exemple que l'amide attendue était bien identique à un échantillon préparé par alcoylation de la N,N-diethyl phénylacétamide par le bromure d'allyle, en présence d'amidure de sodium (13), méthode qui est ensuite généralisée (14) et améliorée par l'emploi du HMPT (15).



Les amides γ éthyléniques peuvent également être obtenues par réaction des organomagnésiens vinyliques sur les vinylogues d'amides (16).

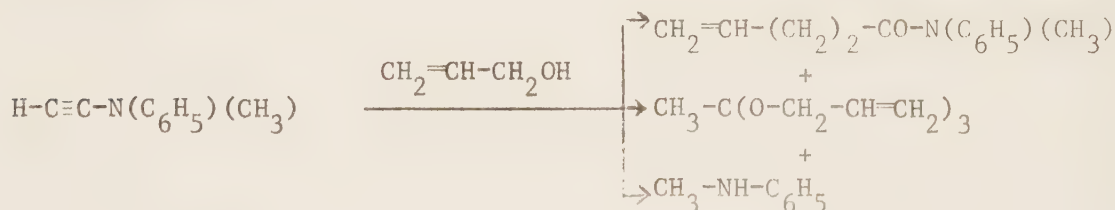
Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant:

<u>YNAMINES</u>	<u>ALCOOLS</u>	<u>AMIDES</u>	<u>Rdt</u>
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}\equiv\text{C}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{C}_6\text{H}_5-\underset{\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2}{\text{CH}}-\text{CO}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	90%
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}\equiv\text{C}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{C}_6\text{H}_5-\underset{\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2}{\text{CH}}-\text{CO}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	75%
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}\equiv\text{C}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{C}_6\text{H}_5-\underset{\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2}{\text{CH}}-\text{CO}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	65%
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}\equiv\text{C}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{C}_6\text{H}_5-\underset{(\text{CH}_3)_2\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2}{\text{CH}}-\text{CO}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	35%
$\text{C}_4\text{H}_9-\text{C}\equiv\text{C}-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)$	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{C}_4\text{H}_9-\underset{\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2}{\text{CH}}-\text{CO}-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)$	65%

Le comportement du N,N-diéthylamino propyne $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ peut être différent des ynamines précédentes. Nous avons vu que l'alcool éthylique réagit sur cette ynamine pour conduire à un acétal d'amide 7 sans qu'il soit possible d'isoler le N,O acétal de cétène 6.

Dans ce cas, nous n'avons observé que l'amide résultant de la transposition de Claisen. La facilité de ce réarrangement est telle que celui-ci est plus rapide que l'addition d'une deuxième molécule d'alcool.

Par contre, l'ynamine vraie $\text{H-C}\equiv\text{C-N}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)$ conduit en présence de $\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{OH}$ à côté de 50% d'amide $\text{CH}_2=\text{CH-(CH}_2)_2\text{-CON}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)$ à un mélange composé d'orthoester triallylique $\text{CH}_3\text{-C}(\text{OCH}_2\text{-CH=CH}_2)_3$ stable à la température de la réaction et de N-méthylaniline. Le réarrangement de Claisen, bien que prépondérant, est ici en concurrence avec l'autre processus.



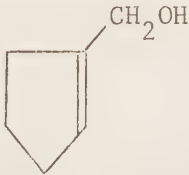
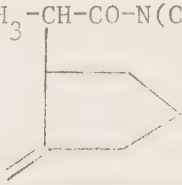
Cette méthode de formation des amides γ éthyléniques α disubstitués a donné de bons résultats et peut être particulièrement intéressante dans le cas des cyclényles carbinols. Nous montrons sur un exemple qu'il est facile de passer d'une double liaison intracyclique à une double liaison exocyclique avec de bons rendements.

Les alcools allyliques primaires peuvent être additionnés à la N,N-diéthyl-1 propynylamine, soit en solution étherée et en présence de catalyseur, soit sans solvant et sans catalyseur.

Les rendements sont équivalents par les deux méthodes.

Nous n'avons pas étudié la configuration relative des carbones asymétriques créés lors du réarrangement de Claisen des adduits du butène-2 ol-1, du cyclopentenyl-1 carbinol et des ynamines. Mais des travaux récents (17) sur la transposition de Claisen des O,N acétals de cétènes montrent que cette réaction a une très grande stéréosélectivité. Lorsque l'alcool allylique est trans, les amides formées sont presque exclusivement érythro.

Les résultats sont résumés dans le tableau ci-dessous.

<u>YNAMINES</u>	<u>ALCOOLS</u>	<u>AMIDES</u>	<u>Rdt</u>
$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CO}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$	75%
$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CO}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$	75%
$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CO}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$	40%
$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$			65%
$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)$	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CO}-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3) \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$	50%

b) Addition des alcools allyliques secondaires.

Les alcools allyliques secondaires peuvent également s'additionner sur la triple liaison de l'ynamine.

Nos résultats sont consignés dans le tableau ci-dessous.

YNAMINES	ALCOOLS	AMIDES	Méthode A	Méthode B
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}\equiv\text{C}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	$\text{CH}_3-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}-\text{CO}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3 \end{array}$	40%	60%
		$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	20%	6%
$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	$\text{CH}_3-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CO}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3 \end{array}$	35%	80%
		$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	30%	5%
$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	$\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}=\text{CH}_2$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CO}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3 \end{array}$		78%
		$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$		6%
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}\equiv\text{C}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	$\text{C}_6\text{H}_5-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}-\text{CO}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	40%	
		$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}-\text{CO}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3 \end{array}$	15%	
		$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	25%	
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}\equiv\text{C}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	$\text{C}_6\text{H}_5-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}-\text{CO}-\text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3 \end{array}$	60%	
		$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}-\text{CO}-\text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3 \end{array}$	5%	
		$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	5%	

On peut remarquer que d'une part, le rendement en amide γ éthylénique est plus faible (40%) pour le pentène-3 ol-2, que pour l'alcool primaire correspondant, le butène-2 ol-1 (70%), lorsque l'addition est menée en présence de catalyseur (méthode A), et que d'autre part

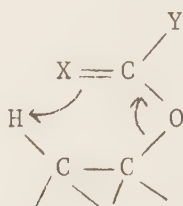
la quantité d'amide provenant de l'hydratation de l'ynamine $R-CH_2-CO-N<$ est plus importante pour l'alcool allylique secondaire que pour l'alcool allylique primaire.

Le rendement en amide γ éthylénique est amélioré (60 à 80%) si l'addition de $CH_3-CH=CH-CH(OH)-CH_3$ est faite en absence de catalyseur (méthode B), et le milieu réactionnel porté au reflux du xylène (140°C).

Il est à priori possible que la déshydratation de l'alcool ait lieu avant l'addition de l'ynamine.

D'une façon générale, les alcools secondaires sont plus facilement déshydratés que les primaires. Le trifluorure de bore, catalyseur acide, devait faciliter cette déshydratation.

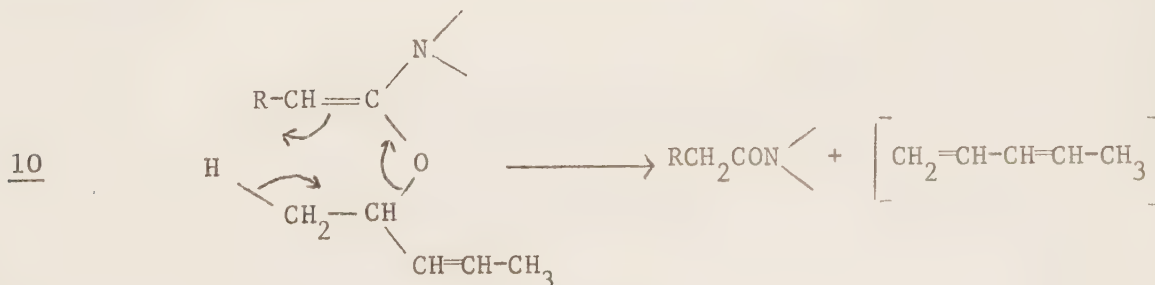
Nous pensons que cette déshydratation intervient au niveau de l'adduit 10 qui subit une migration 1-5 d'hydrogène (rétroène synthèse). En effet, l'aminoacétal 10 a une structure analogue à celle des acétates, xanthates, carbonates d'esters, éthers d'isourées, agents classiques de déshydratation des alcools.



$X = O, S, = N-R$

$Y = -OR, -SR, -NHR, -R$

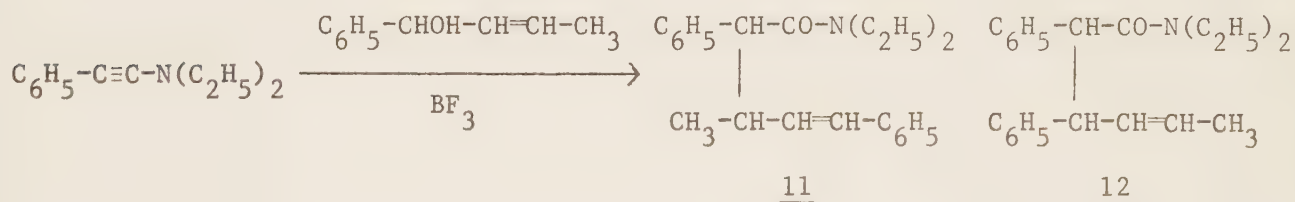
Cette déshydratation entre alors en compétition avec le réarrangement de Claisen.



Si l'on additionne un alcool ne possédant pas d'hydrogène sur le carbone saturé en β de la fonction alcool, comme par exemple

$C_6H_5-CHOH-CH=CH-CH_3$ le réarrangement de Claisen se fait avec un rendement de 60%. Cette addition est plus difficile qu'avec les autres alcools et nécessite, en présence de BF_3 , un chauffage au reflux du benzène.

De telles conditions devraient normalement favoriser la déshydratation de l'alcool, or ce n'est pas le cas. Par contre, elles sont suffisantes pour permettre une transposition allylique partielle, mise en évidence par la formation de l'amide γ éthylénique 12 isomère de 11.



L'acide de Lewis présent dans le milieu réactionnel joue un rôle, non seulement lors de l'addition des alcools sur la triple liaison de l'ynamine, mais encore sur l'évolution de l'aminoacétal 10 en favorisant la réaction d'élimination au détriment du réarrangement de Claisen.

Les amides γ éthyléniques obtenues ont une géométrie trans et possèdent une forte absorption en I.R à $975cm^{-1}$. Cette géométrie a été étudiée en particulier par Johnson sur des substrats possédant une structure comparable. (18)

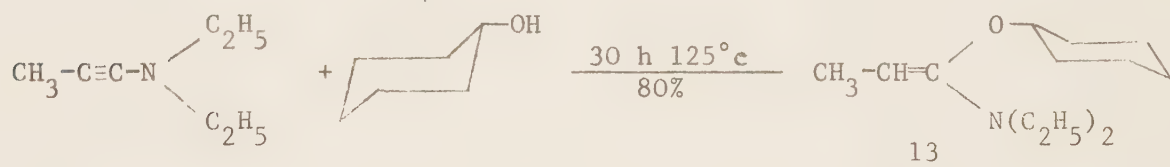
-B- ADDITION D'ALCOOLS SATURES SECONDAIRES: UTILISATION
des YNAMINES COMME AGENT DE DESHYDRATATION INTRA-
MOLECULAIRE.

Le mécanisme de déshydratation que nous avons proposé pour les alcools allyliques secondaires pouvait également intervenir avec les alcools saturés secondaires.

Si tel était le cas, nous aurions une nouvelle méthode de cis élimination, peut-être plus douce que celles qui mettent en jeu la pyrolyse des acétates, des xanthates, etc...

Nous avons étudié les conditions d'une telle déshydratation sur un modèle simple, le cyclohexanol.

Les alcools secondaires saturés s'additionnent plus difficilement sur les ynamines que les alcools allyliques, ces derniers étant plus acides. Ainsi, le pentène-3 ol-2 s'additionne en 4 h sur $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{C-N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ à une température voisine de 130°C , alors que le cyclohexanol demande un chauffage de 30 h à cette température. Après 72 h au reflux du xylène, la réaction de $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}\equiv\text{C-N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ n'est toujours pas terminée avec le cyclohexanol. Si l'on augmente encore la température (ébullition de la décaline) on observe une importante polymérisation de l'ynamine.



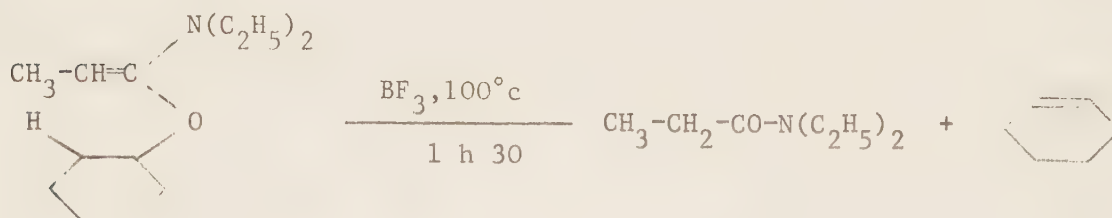
L'addition des alcools secondaires peut également être effectuée en présence de BF_3 (méthode A). Cette méthode donne de bons résultats, avec le N,N-diéthylamino phénylacétylène, mais ils sont médiocres (35%) avec $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{C-N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ pour laquelle la voie thermique (méthode B) est préférable. (80%)

Nous avons utilisé l'aminoacétal 13 comme substrat pour déterminer les conditions de la déshydratation. Le cyclohexène obtenu est facilement dosé soit par C.P.V. soit en RMN (en prenant comme étalon interne le benzène).

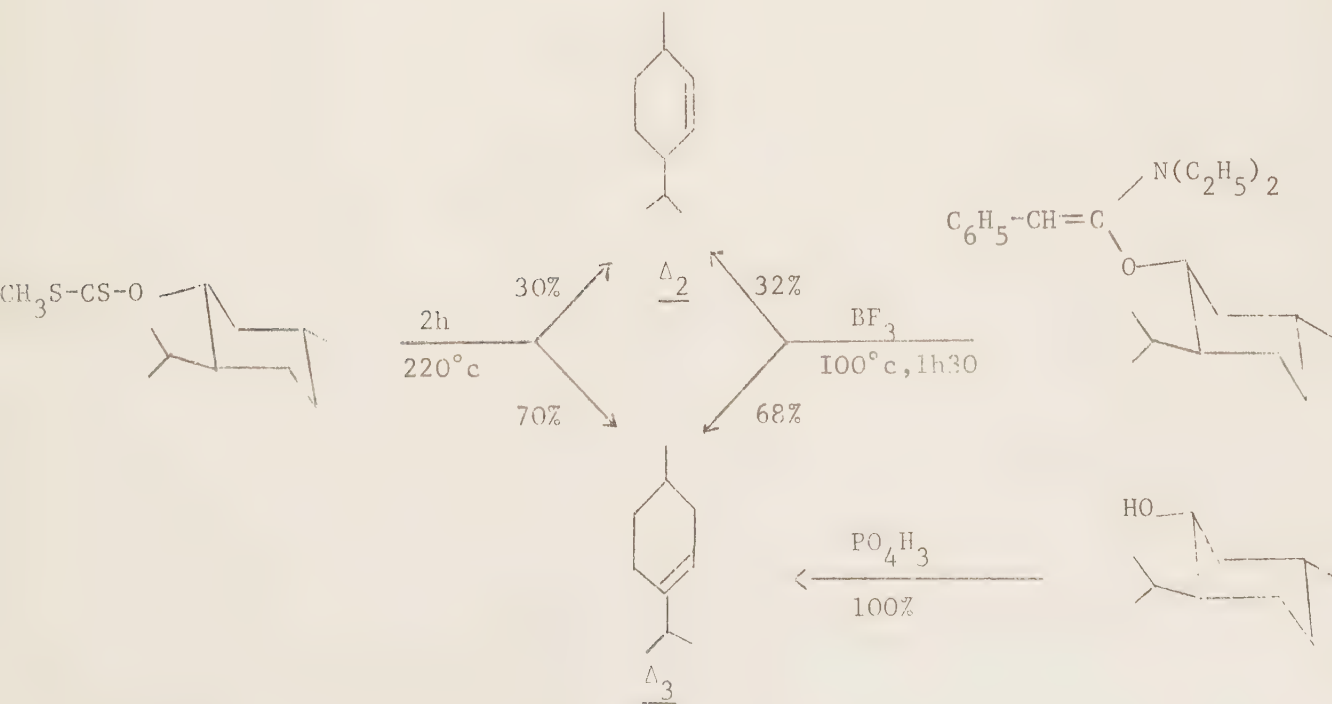
Nous avons fait varier les 3 paramètres suivants : quantité de BF_3 , température et durée de la réaction.

Les résultats les plus favorables sont obtenus en chauffant l'adduit en présence d'une quantité de BF_3 voisine de 10% en mole, soit pendant 1 h 30 au reflux du dioxanne, soit 24 h au reflux du THF.

Nous avons vérifié que cette méthode était généralisable, quelle que soit l'ynamine utilisée. Le rendement en cyclohexène est en effet identique (70 à 75%) avec les deux ynamines utilisées. Les conditions étant au point, il n'est pas besoin d'isoler l'adduit intermédiaire pour effectuer la déshydratation.



Nous pensons que le mécanisme de l'élimination est analogue à celui observé lors de la pyrolyse des acétates (cis élimination). Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons étudié la stéréochimie de cette réaction sur un couple d'alcools (menthol, néomanthol) dont la déshydratation par pyrolyse de leurs xanthates (19) ou de leurs acétates (21) est bien connue.



Si nous avons une cis élimination, le chauffage de l'ad-
duit du menthol et de l'ynamine en présence de BF_3 doit conduire à un
mélange de 70% de Δ_3 et 30% de Δ_2 menthène, alors que la déshydratation
en milieu acide (PO_4H_3) ne donne que le Δ_3 menthène (20).

Les résultats que nous avons obtenus sont concordants
avec ceux de la pyrolyse des xanthates (19) et des acétates (21) et
cohérents avec la cis élimination proposée.

Nous avons vérifié également que les menthènes obtenus
n'étaient pas isomérisés dans les conditions de la réaction.

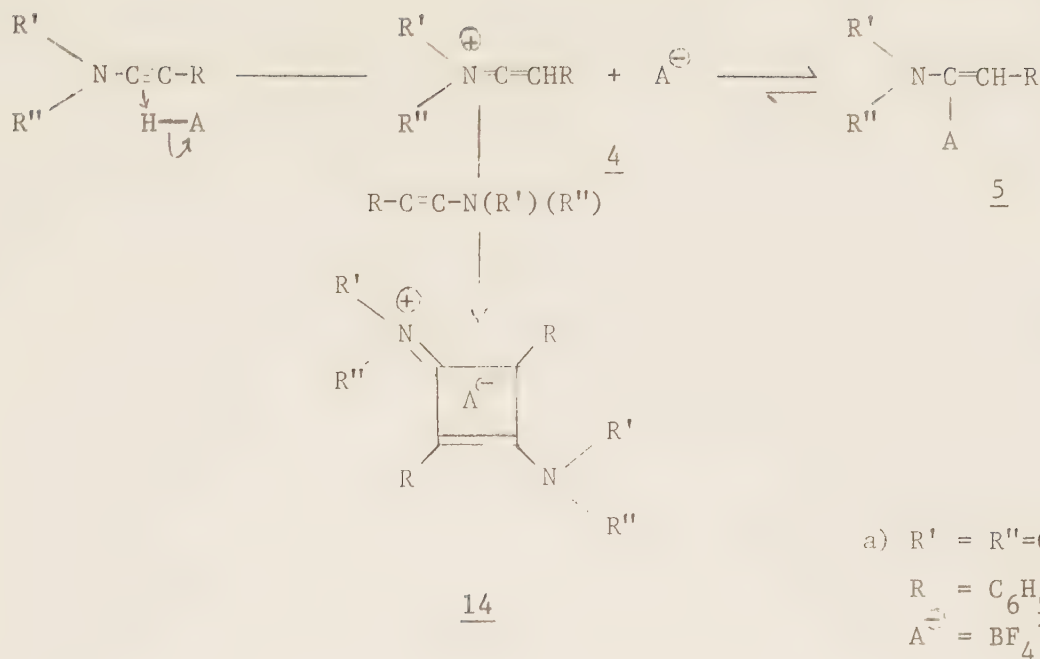
La même étude n'a pu être menée avec le néomenthol, dans
lequel l'hydroxyle est cis par rapport au groupement isypropyle. L'en-
combrement stérique au niveau de l'hydroxyle est en effet plus important
sur cet alcool et l'addition sur l'ynamine n'a pas lieu en présence de
 BF_3 , même après un chauffage de 48 h à 100°C.

-C- ALCOOLS ALLYLIQUES TERTIAIRES, PHENOLS; DIMERISATION DES YNAMINES.

La réaction d'addition des alcools allyliques tertiaires
sur la triple liaison est très lente, même en présence de BF_3 . Lorsque
l'on augmente les proportions de catalyseur, on observe une réaction exother-
mique et la disparition de l'ynamine, mais dans ce cas un nouveau proces-
sus intervient, c'est une duplication de l'ynamine conduisant à un dérivé
cyclobuténique de type cyanine.

Cet intéressant processus de dimérisation des ynamines
peut intervenir en plus ou moins grande quantité lors des réactions de
protonation des ynamines.

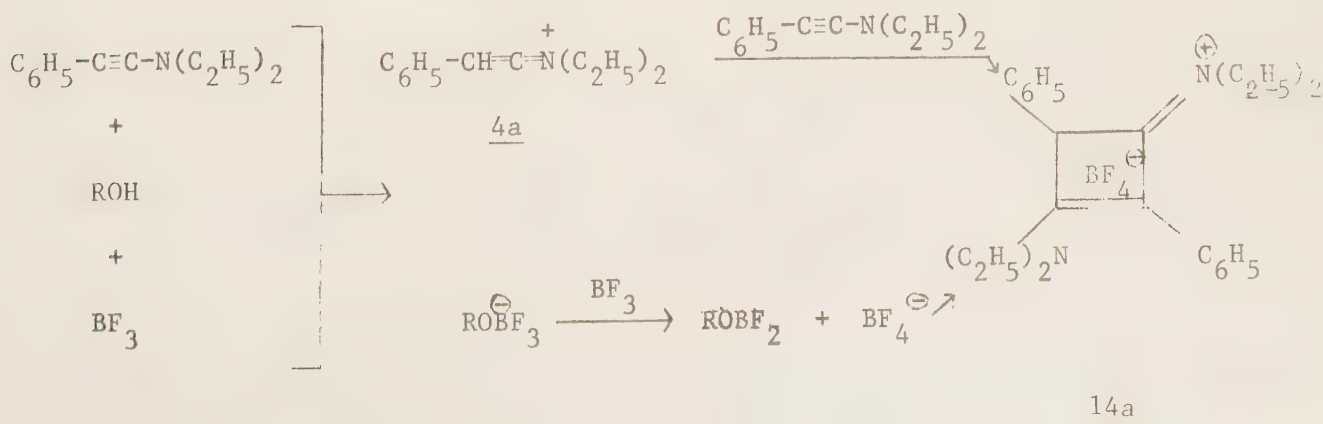
C'est ainsi que VIEHE et Coll. (22) observent un tel composé
14 en traitant les ynamines par le chlorydrate de diéthylaniline.



L'ion cétène immonium 4 peut être neutralisé par addition de A^- pour donner 5, mais aussi par l'ynamine également nucléophile pour conduire à une cyanine 14 suivant un processus irréversible.

Si A^- est encombré, c'est le cas des alcools tertiaires, et du néomenthol, l'ynamine réagit plus vite que la base conjuguée de l'alcool.

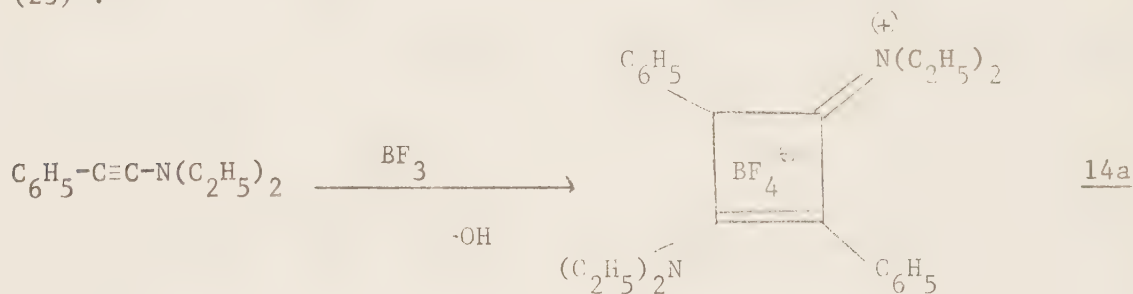
Le diméthyl vinyl carbinol se conduit vis-à-vis du N,N-diéthylamino phénylacétylène comme un donneur de proton pour donner la cyanine 14a, en présence d'un excès de BF_3 avec un rendement de 40%.



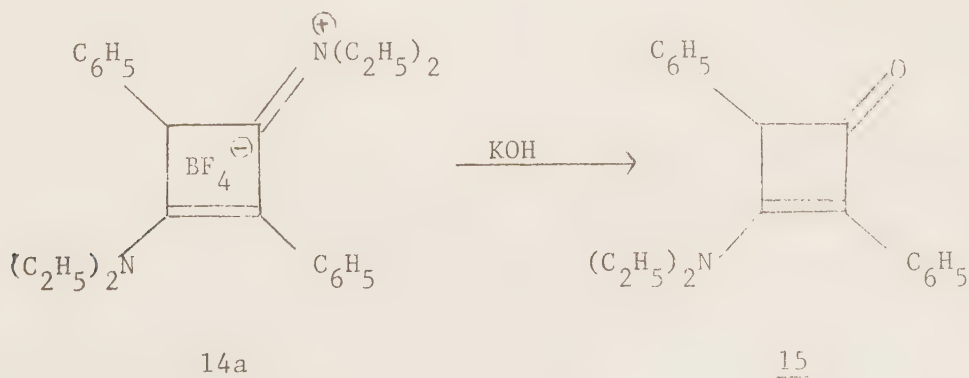
L'ion fluoroborate $\text{BF}_4^{\ominus}$ est obtenu par réaction de l'alcool sur BF_3 , nous n'avons pas isolé l'intermédiaire ROBF_2 , ce dernier réagit sur l'alcool et le trifluorure de bore et conduit à l'ester borique, que nous avons caractérisé lorsque R est un radical néomenthyle.

Nous avons apporté une bonne méthode de synthèse des cyanines 14 en utilisant, non plus des alcools encombrés, mais le phénol. Ce dernier plus acide, protone facilement l'ynamine. Sa base conjuguée $\text{C}_6\text{H}_5\text{-O}^{\ominus}$ peu nucléophile réagit plus difficilement qu'une autre molécule d'ynamine sur l'ion cétène immonium 4a.

Le fluoroborate 14a est obtenu avec un rendement de 65% lorsque l'éthérate de BF_3 est ajouté en quantité stoechiométrique, méthode reprise récemment par Gompper dans la synthèse d'un cyclobutadiène stable (23).



La cyanine 14a, remarquablement stable en milieu acide, conduit par action de la potasse alcoolique à l'énaminocétone cyclique 15 jusqu'ici inconnue.



Ce dérivé vinylogue d'amide, est comparable aux cyclobuténones décrites par ARENS (24), les vinylogues d'esters.

Deux ans après la publication de nos résultats (8) trois articles parurent sur la préparation de ce type de dérivés (9a,25); les auteurs emploient la méthode décrite par ARENS (24), c'est-à-dire addition de cétène sur des acétyléniques hétérosubstitués, ici les ynamines.

-D- ADDITION d'ALCOOL CYCLOPROPANIQUE ET D'AMINE ALLYLIQUE

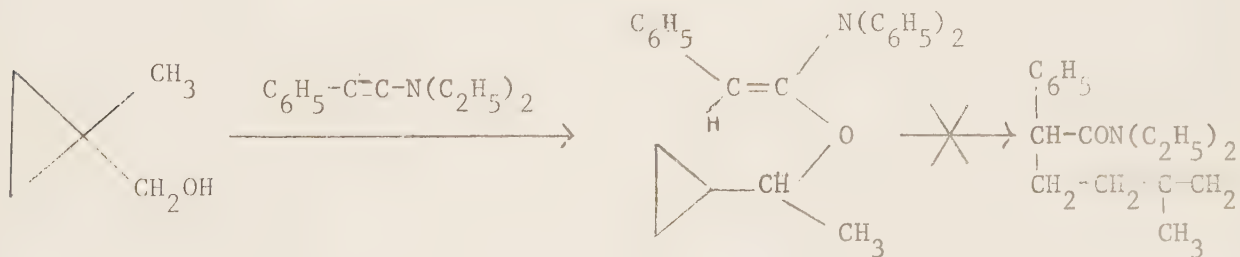
THERMOLYSE DES ADDUITS OBTENUS.

Les dérivés cyclopropaniques ont souvent une réactivité voisine des éthyléniques, et peuvent être sujets à des transpositions de même type, telles que les transpositions homoallyliques.

Les différents essais de transposition des éthers de vinyle et d' α cyclopropyle se sont avérés jusqu'ici négatifs (26)

La grande facilité du réarrangement de Claisen, obtenue avec les alcools allyliques permettait d'envisager une transposition analogue avec les alcools cyclopropaniques.

Si le méthyl-1 cyclopropyl carbinol s'additionne à $C_6H_5-C\equiv C-N(C_2H_5)_2$, l'assistance de l'azote n'est pas suffisante pour permettre la transposition de l'adduit, même après un chauffage de 12 h à $230^\circ C$.



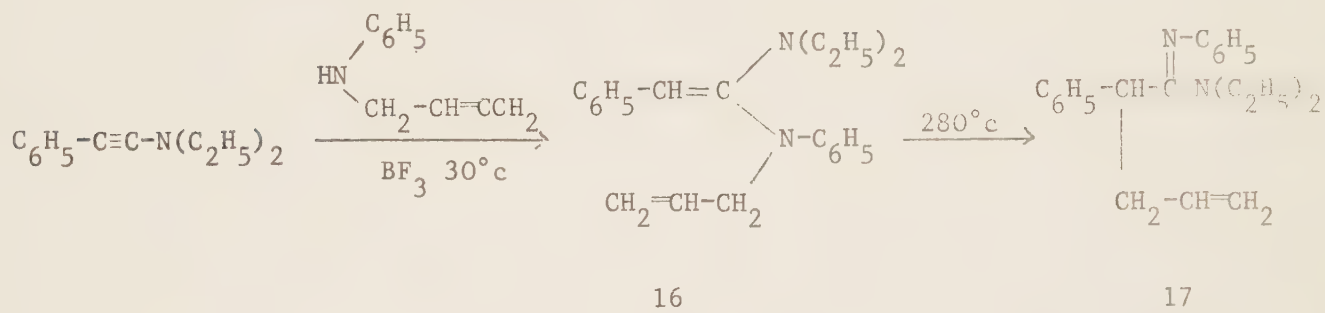
Par contre les alcools acétyléniques et alléniques donnent ce réarrangement avec de bons rendements (27).

On a peu observé jusqu'ici d'exemples de réactions de Claisen où l'hétéroatome est un azote (8,28).

Les amines comme les alcools s'additionnent aisément aux ynamines en présence de BF_3 (4,7,8,29)

La N-phényl N-allyl amine, amine allylique secondaire, donne l'aminal de cétène 16, mais ne se réarrange pas spontanément en amidine 17.

Si 16 est porté pendant 4 h à 280°C , nous observons un réarrangement partiel en 17.



Chapitre 3 - PARTIE EXPERIMENTALE

-I- CYCLOADDITION du N,N-DIETHYLAMINO PHENYLACETYLENE ET DE L'ACETYLENE DICARBOXYLATE DE METHYLE.

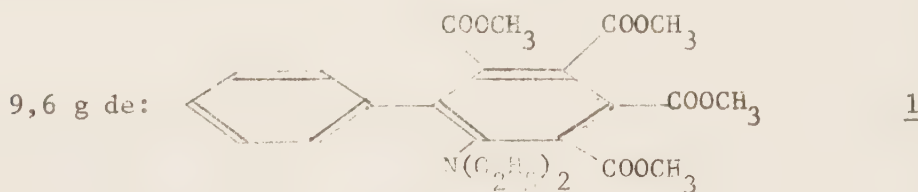
Synthèse du tétracarboxylate de méthyle 2,3,4,5 N,N-Diéthylamino-6 biphényle.

On introduit goutte à goutte 4,3 g (0,025 mole) de $C_6H_5-C \equiv CN(C_2H_5)_2$ dilués dans 15 cm³ de benzène anhydre, à une solution de 7 g (0,05 mole)² d'acétylène dicarboxylate de méthyle dans 20 cm³ de benzène.

La réaction exothermique est modérée par un bain glace-sel, de telle sorte que la température n'excède pas 30°C. L'addition terminée, le milieu réactionnel est agité 2 h à température ambiante.

Le benzène et l'acétylène dicarboxylate de méthyle n'ayant pas réagi sont distillés sous 15 mm de Hg.

On isole une masse cristalline brupâtre, recristallisée dans un mélange cyclohexane-hexane,



F 137-138°C (benzène cyclohexane) Rdt 85%

Analyse $C_{24}H_{27}NO_8$

Calc. % : C	63,01	H	5,90	N	3,06
Tr	62,7		5,86		2,93

Caractéristiques physiques

Infra-rouge ($CHCl_3$)

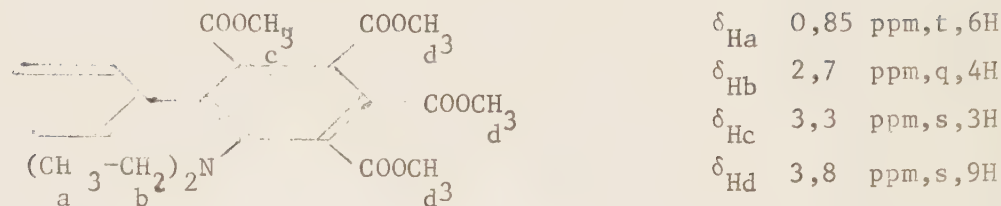
$\nu_{C \equiv C} 1730 cm^{-1}$

Ultraviolet (CHCl_3)

λ_{max} 242 nm ($\epsilon = 12.000$)

λ_{max} 335 nm ($\epsilon = 6.200$)

RMN (CCl_4)



essais de mise en évidence des intermédiaires 2 ou 3.

a) En présence de Br_2Ni

L'acétylène dicarboxylate de méthyle, 2,8 g (0,02 mole) dilué dans un égal volume d'éther est ajouté progressivement à 30 cm³ d'une solution étherée de $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}\equiv\text{C-N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (3,46 g, 0,02 mole) dans laquelle on a partiellement dissous 4,36 g de bromure de nickel sec. L'addition terminée, on agite vigoureusement pendant 12 h à température ambiante.

Le milieu réactionnel filtré donne 4,1 g de Br_2Ni . On extrait après évaporation du filtrat 2,1g du dérivé biphenylique 1

b) En présence de phénylacétylène

On ajoute goutte à goutte une solution de 0,7 g d'acétylène dicarboxylate (0,005mole) et de 5 g (0,05 mole) de phénylacétylène à 0,9 g de $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}\equiv\text{C-N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ dilués dans 5 g de $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}\equiv\text{C-H}$.

La température du milieu réactionnel monte à 40°C. On laisse la réaction se poursuivre 24 h à température ordinaire, puis l'on distille le phénylacétylène en excès.

Le distillat est recristallisé dans un mélange benzène hexane.

On obtient 0,75 g de cristaux.

F 137°C

le point de fusion du mélange de ces cristaux et de ceux obtenus précédemment, n'offre pas de dépression.

-II- ADDITION DES ALCOOLS AUX YNAMINES

=====

Addition de l'éthanol au N,N-diéthylamino-1 propyne : obtention du

gem diéthoxy-1,1 N,N-diéthylamino-1 propane 7

On additionne goutte à goutte 3,3 g (0,03 mole) de $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ à 10 cm³ d'éthanol anhydre. Le milieu réactionnel s'échauffe lentement. L'addition terminée, l'alcool restant est distillé.

On isole 4,35 g de 7

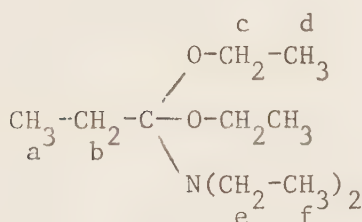
n_{D}^{20} 1,423 8

n_{D}^{21} 1,423 8

Rdt 70%

Caractéristiques physiques

RMN (CCl_4)



δ_{Ha}	0,8	ppm, t, 3H
δ_{Hb}	1,7	ppm, q, 2H
δ_{Hc}	3,4	ppm, q, 4H
δ_{Hd}	1,15	ppm, t, 6H
δ_{He}	2,8	ppm, q, 4H
δ_{Hf}	1,0	ppm, t, 6H

-A- ADDITION des ALCOOLS ALLYLIQUES

Méthode A

.....

On ajoute lentement la solution étherée d'alcool allylique (2,5 N) contenant 5 à 7% en mole de catalyseur (éthérate de BF_3) à l'ynamine diluée dans 3 fois son volume d'éther.

La réaction exothermique porte le milieu réactionnel au reflux. L'agitation est maintenue 1 h à température ambiante. L'éther est chassé et les produits de réaction distillés.

Nous avons également utilisé le benzène comme solvant de cette réaction. Dans ce cas, après l'addition de l'alcool, le mélange est porté 2 h à reflux.

Méthode B

.....

Les alcools allyliques primaires sont additionnés purs, goutte à goutte sur $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. La réaction très légèrement exothermique, ne nécessite pas la présence d'un solvant.

Elle est conduite de façon que la température du milieu réactionnel ne dépasse pas 40°C.

L'addition terminée, le milieu réactionnel est agité 2 h à température ambiante.

$C_6H_5-C\equiv C-NR_2$ et $R-C\equiv C-N(C_6H_5)(CH_3)$ ne sont pas assez réactifs pour additionner dans ces conditions les alcools allyliques. De même, le N,N-diéthylamino propyne -1 ne réagit pas sur les alcools allyliques secondaires à température ordinaire. Il est nécessaire de chauffer le mélange des deux produits purs, la température et la durée du chauffage seront précisées.

La réaction terminée, les produits de réaction sont directement distillés.

Lorsque la purification des amides γ éthyléniques ne peut être réalisée par distillation, on chromatographie ces dernières sur colonne d'alumine d'activité I (éluant hexane et benzène). Elles sont aisément séparées des amides d'hydratation des ynamines fortement retenues sur la colonne.

La pureté des amides obtenues est contrôlée en chromatographie phase vapeur sur colonne SE 30 10% chromosorb W, de 3 m.

Les analyses et les caractéristiques physiques des amides sont rassemblées dans les tableaux ci-après:

1) Alcools allyliques primaires

Synthèse de la N,N-diéthyl phényl-2 penténamide-4

La penténamide est préparée par la méthode A à partir de 8,6 g de $C_6H_5-C\equiv C-N(C_2H_5)_2$ (0,05 mole), 3 g d'alcool allylique (0,05 mole) $\rightarrow$ 300 mg de BF_3 et 50 cm³ d'éther anhydre.

On obtient 10,2 g de $CH_2=CH-CH_2-CH(C_6H_5)-CO-N(C_2H_5)_2$

$E_{o,1}$ 97°C F 25°C N²³_D 1,5163 Rdt 90%

N,N-diéthyl phényl-2 méthyl-4 penténamide-4

3 g (0,017 mole) de $C_6H_5-C\equiv C-N(C_2H_5)_2$, 1,3 g (0,017 mole) de $CH_2=C(CH_3)-CH_2OH$, 100 mg de PF_3 , et 15 cm³ d'éther sont mélangés selon la méthode A.

On distille 3,9 g d'un mélange de $C_6H_5-CH_2-CON(C_2H_5)_2$ et d'amide γ éthylénique.

Analyses et caractéristiques physiques des amides formées par
addition des alcools allyliques primaires aux ynamines

AMIDE	Analyse Calc. % Tr.			IR (cm ⁻¹)			RMN (CCl ₄) δ en ppm
	C	H	N	ν _{C=O}	ν _{C=C}	ν _{=CH₂}	
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}-\text{CON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$	77,44 77,3	9,15 9,52	6,05 6,30	1640	1605	915	CH- 4 raies vers 3,75
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}-\text{CON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\ \\ \text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2 \end{array}$	78,32 78,25	9,45 9,69	5,71 5,37	1640	1605	895	CH- 4 raies vers 3,75 =CH ₂ pic large à 4,6
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}-\text{CON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$	78,32 78,0	9,45 9,70	5,71 5,53	1640	1605	915	
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}-\text{CON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\ \\ (\text{CH}_3)_2\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$	78,72 78,7	9,71 9,90	5,40 5,72	1640	1605	915	CH- singulet à 3,5
$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CON}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3) \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$	76,15 75,65	6,99 7,36	7,40 7,50	1670	1605 1505	915	CH ₂ pic large à 2,2 N-CH ₃ singulet à 3,2
$\begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_9-\text{CH}-\text{CON}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3) \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$	78,32 78,2	9,45 9,63	5,71 5,82	1670	1605 1505	915	CH- massif à 2,2 N-CH ₃ singulet à 3,2
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$	70,95 70,8	11,31 11,4	8,28 8,39	1640		910	
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$	72,03 72,3	11,55 11,55	7,64 7,74	1640		910	CH- massif à 2,6
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\ \\ (\text{CH}_3)_2\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$	73,04 73,03	11,75 11,8	7,10 7,16	1640		910	CH quartet à 2,45
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\ \\ \text{Cyclopent-1-en-1-yl} \end{array}$	74,60 74,65	11,08 10,9	6,69 6,85	1640		890	=CH ₂ pic large à 4,8

Après chromatographie sur alumine, on isole dans les fractions de tête (éluant benzène 80% éther 20%)

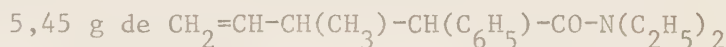


$E_{0,1} \text{ } 94^\circ\text{c}$ $n_D^{23} \text{ } 1,512 \text{ } 2$ Rdt 75%

N,N-diéthyl phényl-2 méthyl-3 penténamide-4

A partir de 6,05 g de $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}\equiv\text{C}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (0,035 mole) dilués dans 10 cm³ d'éther anhydre, 2,52 g (0,035 mole) de butène-2 ol-1 et 200 mg de BF_3 en solution dans 15 cm³ d'éther, on distille 6,7 g d'un mélange constitué de 15% de N,N-diéthyl phénylacétamide et 85% de l'amide attendue. (dosage en CPV colonne SE30 190°C)

La purification par chromatographie sur colonne d'alumine, éluant benzène, puis benzène-éther, permet d'obtenir



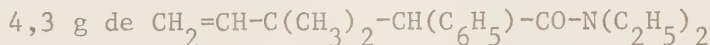
$E_{0,3} \text{ } 100^\circ\text{c}$ F 48°C (pentane) Rdt 65%

N,N-diéthyl phényl-2 diméthyl-3,3 penténamide-4

Préparée selon la méthode A, à partir de 8,6 g du N,N-diéthyl-amino phénylacétylène (0,05 mole), 4,3 g de $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$ (0,05 mole) (30), 300 mg de BF_3 (éthérate) et 50 cm³ d'éther.

On distille ($E_{0,05} \text{ } 87^\circ\text{c}$) 8 g d'un mélange composé de 55% d'amide réarrangée et 45% de N,N-diéthyl phénylacétamide. (dosage CPV colonne SE30 190°C) .

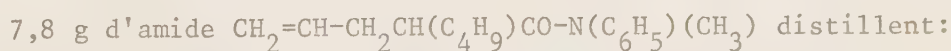
Le mélange est séparé par chromatographie sur colonne d'alumine (éluant benzène). On isole dans les fractions de tête:



$E_{0,07} \text{ } 93^\circ\text{c}$ $n_D^{23} \text{ } 1,511 \text{ } 5$ Rdt 35%

N-méthyl N-phényl allyl-2 hëxanamide

0,05 mole d'alcool allylique (3 g) , 400 mg de BF_3 en solution étherée, sont ajoutés à $\text{C}_4\text{H}_9-\text{C}\equiv\text{C}-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)$ 9,4 g (0,05 mole) selon la méthode A.



$E_{0,3} \text{ } 105^\circ\text{c}$ $n_D^{23} \text{ } 1,509 \text{ } 0$ Rdt 65%

N-méthyl N-phényl penténamide-4 : Caractérisation de l'orthoacétate d'allyle. $\text{CH}_3\text{-C}(\text{O-CH}_2\text{-CH=CH}_2)_3$

A un mélange de 10,5 g (0,08 mole) de $\text{H-C}\equiv\text{C-N}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)$, 6,5 g (0,1 mole) d'alcool allylique et 50 cm³ de benzène anhydre, on ajoute doucement une solution benzénique de 300 mg d'éthérate de BF_3 . La réaction peu exothermique est poursuivie 4 h à reflux.

La distillation permet de séparer deux fractions.

a) E_{14} 87°c 4,8 g d'un mélange de $\text{CH}_3\text{-NH-C}_6\text{H}_5$ et de



b) $E_{0,35}$ 94°c 7,1 g de $\text{CH}_2\text{=CH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CO-N}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)$

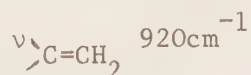
$$n_D^{23} 1,528 0$$

Rdt 50%

La rectification de a) sur une petite colonne Nester et Faust donne l'orthoacétate d'allyle pur. (E_{15} 75°c n_D^{21} 1,471 0)

Caractéristiques physiques de $\text{CH}_3\text{-C}(\text{-O-CH}_2\text{-CH=CH}_2)_3$

Infra-rouge (Film)



RMN (CCl_4)

δ_{CH_3} 1,4 ppm, s, 3H

δ_{OCH_2} 4 ppm, m, 6H

$\delta_{\text{CH=CH}_2}$ 4,8 à 6,2 ppm, 9H

N,N-diéthyl méthyl-2 penténamide-4.

a) Méthode A

A 3,3 g de $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{C-N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (0,03 mole) on ajoute 1,75 g d'alcool allylique et 150 mg de BF_3 en prenant le benzène pour solvant (30 cm³).

On isole 3,36 g de $\text{CH}_2\text{=CH-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CO-N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$

$$E_{13} 98^\circ\text{c}$$

$$n_D^{23} 1,452 7$$

Rdt 70%

b) Méthode B
.....

2,7 g de N,N-diéthylamine propyne (0,024 mole) sont introduits goutte à goutte sans solvant sur 1,4 g d'alcool allylique. La température est maintenue à 45°C au cours de l'addition. Puis le mélange est agité 2 h à température ambiante et distillé.

On obtient 2,85 g de $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CO}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$

E_{15} 101°C

Rdt 75%

N,N-diéthyl diméthyl-2,3 penténamide-4

Préparée à partir de 3,3 g (0,03 mole) de $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ en solution benzénique, 2,5 g (0,015 mole) de butène-2 ol-1 et de 300 mg d'éthérate de BF_3 selon la méthode A.

On isole à côté de traces de N,N-diéthyl propionamide:

4,1 g de $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CO}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$

E_{15} 110°C

n_D^{23} 1,455 4

Rdt 75%

N,N-diéthyl triméthyl-2, 3, 3 penténamide-4

3,3 g (0,03 mole) de $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, 2,75 g (0,032 mole) de méthyl-3 butène-2 ol-1 (30), 300 mg de BF_3 sont mis en réaction en solution benzénique selon la méthode A.

On distille sous pression réduite (15 mm Hg)

a) à 75°C, 0,95 g de $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$

b) à 108°C, 2,60 g de $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$

E_{15} 108°C

n_D^{23} 1,460 9

Rdt 40%

N,N-diéthyl α' -(cyclopentylidène-2) propionamide

0,02 mole (2 g) de cyclopentène-1 carbinol (31) et 100 mg de BF_3 dilués dans 10 cm³ de benzène sont ajoutés à une solution de 2,65 g (0,024 mole) de $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ et de 10 cm³ de benzène.

Le milieu réactionnel est agité 6 h à reflux, puis distillé.

- a) $E_{0,2}$ 35°C 0,4 g de $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$
- b) $E_{0,2}$ 85°C 2,7 g de  $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-CON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$

n_D^{23} 1,482 0

Rdt 65%

2)- Alcools allyliques secondaires

N,N-diéthyl phényl-2 méthyl-3 hénénamide-4

Méthode A

On fait tomber goutte à goutte une solution étherée de 2,5 g (0,029 mole) de pentène-3 ol-2 et de 250 mg de BF_3 dans 5 g (0,029 mole) de $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}\equiv\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ dilués dans 15 cm³ d'éther anhydre.

L'agitation est maintenue après l'addition 1 h à température ambiante.

L'éther chassé, les produits de réaction sont chromatographiés sur colonne d'alumine, activité 1 (éluant hexane et benzène)

On obtient 2,8 g de $\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{-CON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ rectifiés sur colonne Nester et Faust.

$E_{0,1}$ 102°C n_D^{23} 1,509 0 Rdt 40%

La colonne est ensuite élevée au méthanol. L'alcool chassé, le résidu organique dosé en CPV (colonne SE30 195°C référence interne le N,N-diéthyl propionamide) montre la présence de 20% de N,N-diéthyl phénylacétamide.

Méthode B

2,95 g (0,035 mole) de $\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH}(\text{OH})\text{-CH}_3$, 6,05 g (0,035 mole) de $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}\equiv\text{CN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ et 25 cm³ de xylène sont mélangés et chauffés à reflux 24 h.

Le xylène est distillé et le distillat chromatographié sur alumine.(éluant benzène, puis éther-benzène)

On obtient 5,2 g de $\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{-CO-N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ Rdt 60%

Analyses et caractéristiques physiques des amides formées
par addition des alcools allyliques secondaires.

AMIDE	FORMULE BRUTE	Analyse Calc. % Tr.			IR (cm ⁻¹) ν _{CO} ν _{CH=CH}	RMN (CCl ₄) δ en ppm
		C	H	N		
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}-\text{CON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3 \end{array}$	C ₁₇ H ₂₅ NO	78,72 78,7	9,71 9,66	5,40 5,23	1640 975	$\begin{array}{l} \text{C}-\text{CH}_3 \text{ doublet à } 0,7 \\ \text{C}-\text{CH}_3 \text{ doublet à } 1,05 \\ =\text{C}-\text{CH}_3 \text{ doublet à } 1,4 \\ \text{C}-\text{CH}_3 \text{ doublet à } 1,6 \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\ \\ \text{CH}_3\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3 \end{array}$	C ₁₂ H ₂₃ NO	73,09 73,2	11,74 11,8	7,09 7,16	1640 970	$\begin{array}{l} \text{CH}- \text{massif à } 2,3 \\ =\text{C}-\text{CH}_3 \text{ doublet à } 1,6 \\ \text{C}-\text{CH}_3 \text{ doublet à } 1,65 \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3 \end{array}$	C ₁₁ H ₂₁ NO	72,07 72,0	11,54 11,5	7,64 7,83	1640 965	=C-CH ₃ doublet à 1,6
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}-\text{CON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	C ₂₂ H ₂₇ NO				1640 965	
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}-\text{CON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3 \end{array}$	C ₂₂ H ₂₇ NO	82,2 81,9	8,46 8,57	4,35 4,42	1645 960 (CCl ₄)	$\begin{array}{l} \text{CH}-\text{pic large à } 3,9 \\ =\text{C}-\text{CH}_3 \text{ doublet à } 1,6 \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}-\text{CO}-\text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	C ₂₀ H ₂₃ NO	81,87 81,9	7,90 7,94	4,77 4,86	1640 965	$\begin{array}{l} \text{CH}- \text{doublet à } 3,5 \\ \text{N}-\text{CH}_3 \text{ singulet à } 2,85 \\ \text{C}-\text{CH}_3 \text{ doublet à } 1,1 \\ \text{C}-\text{CH}_3 \text{ doublet à } 0,9 \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}-\text{CO}-\text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3 \end{array}$	C ₂₀ H ₂₃ NO	81,87 82,0	7,90 7,72	4,77 4,66	1645 960 (CCl ₄)	$\begin{array}{l} \text{CH}- \text{pic large à } 3,95 \\ \text{N}-\text{CH}_3 \text{ singulet à } 2,95 \\ =\text{C}-\text{CH}_3 \text{ doublet à } 1,65 \end{array}$

N,N-Diéthyl diméthyl-2,3 hénénamide-4Méthode A
.....

On ajoute 1,35 g (0,015 mole) de pentène-3 ol-2 et 250 mg d'éthérate de BF_3 , en solution benzénique, à 1,70 g de $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{C-N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ et 5 cm³ de benzène. Le milieu réactionnel chauffé 1 h à reflux est distillé sous 15 mm de Hg on obtient:

a) à 80°C, 1 g du mélange de $\text{CH}_3\text{-CHOH-CH=CH-CH}_3$ et de



b) à 130°C, 1,2 g de l'amide $\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$

$$n_D^{23} \quad 1,458 \quad 9 \quad \text{Rdt } 35\%$$

la fraction a), dosée en CPV (colonne SE30 190°C, référence interne N-méthyl N-phényl penténamide-4) montre la présence de 30% de N,N-diéthyl propionamide.

Méthode B
.....

3,3 g (0,038 mole) de $\text{CH}_3\text{-CHOH-CH=CH-CH}_3$ et 4,25 g (0,04 mole) de $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{C-N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ sont chauffés 4 h à 130°C. La distillation sous pression réduite (0,2 mm de Hg) donne :

a) à 35°C, 0,8 g d'un mélange de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ et d'alcool récupéré.

b) à 70°C, 5,95 g de N,N-diéthyl diméthyl-2,3 hénénamide-4

Rdt 80%

N,N-diéthyl méthyl-3 hénénamide-4

2,2 g (0,03 mole) de $\text{CH}_2\text{=CH-CHOH-CH}_3$ et 3,5 g (0,03 mole) de $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{C-N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ sont chauffés 5 h à 120°C, puis distillés sous 15 mm Hg. On isole :

a) 0,3 g du mélange $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, alcool de départ.

b) 4,94 g de $\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{CON}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$

$$E_{13}^{112^\circ\text{C}} \quad n_D^{23} \quad 1,454 \quad 0 \quad \text{Rdt } 85\%$$

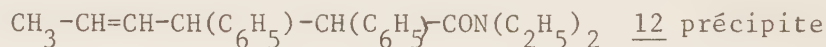
N,N-diéthyl diphényl-2,5 méthyl-3 penténamide-4 11 et N,N-diéthyl diphényl-2,3 hexénamide-4 12

On additionne lentement une solution benzénique de 5,18 g (0,035 mole) de $C_6H_5-CHOH-CH=CH-CH_3$ (32) et 300 mg de BF_3 à 6,05 g de $C_6H_5-C\equiv C-N(C_2H_5)_2$ dilués dans 20 cm³ de benzène.

Le milieu réactionnel est porté 2 h à reflux. On chasse le solvant. 6,2 g d'une huile visqueuse distillent sous 0,05 mm de Hg entre 130°C et 160°C. (rendement 55%)

Le dosage en CPV (colonne SE30, 270°C) indique que cette huile est un mélange 70/30 des amides isomères 11 et 12.

Après plusieurs rectifications, nous avons enrichi une fraction en amide 12. Cette fraction est traitée par l'hexane et



F 114°C (Hexane)

N,N-diméthyl diphényl-2,5 méthyl-3 penténamide-4 et N,N-diméthyl diphényl 2,3 hexénamide-4

1,1 g (0,075 mole) de $C_6H_5-C\equiv C-N(CH_3)_2$ et 1,1 g de $C_6H_5-CHOH-CH=CH-CH_3$ sont mélangés avec 8 cm³ de benzène.

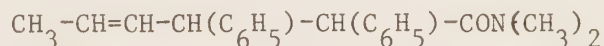
On ajoute 100 mg de BF_3 dans 2 cm³ de benzène, puis on chauffe à reflux 30 mn. On distille 1,45 g (Rdt 65%) d'une huile visqueuse, dont le dosage en CPV (colonne SE30 280°C) indique la composition suivante:

92% d'hexénamide, 8% de penténamide.

La penténamide $C_6H_5-CH=CH-CH(CH_3)-CH(C_6H_5)-CON(CH_3)_2$ est précipitée par l'hexane, et filtrée.

F inst. 145°C (hexane cyclohexane)

Le filtrat distillé donne l'hexénamide pratiquement pure:



$E_{0,1}$ 135°C n_D^{23} 1,581

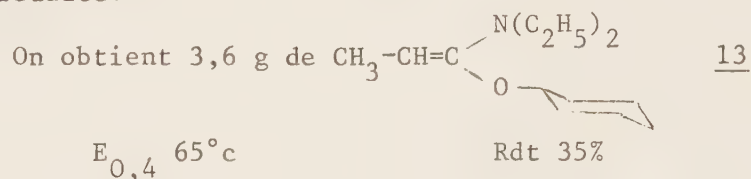
-B- ADDITION DES ALCOOLS SECONDAIRES SATURES. UTILISATION
DES YNAMINES COMME AGENT DE DESHYDRATATION.

Synthèse du N,N-diéthyl-1 cyclohexyloxy-1 propène-1 13

Méthode A
.....

On fait tomber goutte à goutte 500 mg de BF_3 dilués dans 10 cm³ de benzène sur 5,6 g (0,05 mole) de $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{C-N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ et 5 g (0,05 mple) de cyclohexanol.

La réaction est poursuivie 2 h à reflux, puis distillée sous pression réduite.



Caractéristiques physiques

Infra-rouge (film)

$$\nu\text{C}=\text{C} \ 1630 \ \text{cm}^{-1}$$

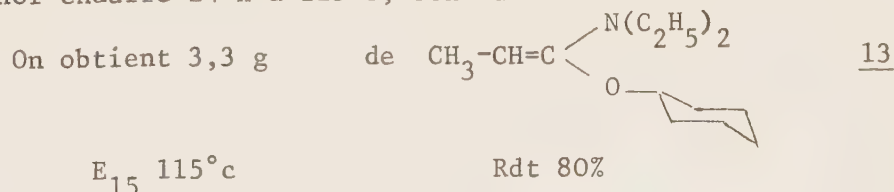
RMN (CCl_4)

$$\delta \text{ =CH- } 3,75 \ \text{ppm}, \ \text{q}, \ 1\text{H}$$

$$\delta \text{ =C-CH}_3 \ 1,6 \ \text{ppm} \ , \ \text{d}, \ 3\text{H}$$

Méthode B
.....

2,25 g (0,02 mole) de $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{C-N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ et 2 g (0,02 mole) de cyclohexanol chauffé 24 h à 125°c , sont distillés.



Pyrolyse de l'adduit 13 : formation de cyclohexène.

Les différents essais ont été réalisés à partir de 1 g ($5 \cdot 10^{-3}$ mole) de N,N-diéthyl-1 cyclohexyloxy-1 propène-1 dilué dans 1 cm³ de solvant (tétrahydrofurane, ou dioxanne) et porté à reflux en présence d'éthérate de trifluorure de bore.

Le cyclohexène formé est dosé en CPV (colonne cyanosilicone 10%, chromosorb w, 3 m, à 80°C, étalon interne: benzène) et en RMN (pic large dû aux protons vinyliques à 5,6 ppm par rapport au benzène: étalon interne)

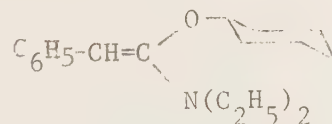
Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant:

Quantité de BF ₃ en mg par g de 13	Rdt en cyclohexène reflux du THF		Rdt en cyclohexene reflux du dioxanne	
	7h	15 h	1 h	1 h 30
0				0
30				45
70				65
100	50	60	60	85

Adduit du cyclohexanol et du N,N-diéthyl phénylacétylène : pyrolyse de cet adduit, formation du cyclohexène .

A 6,05 g (0,035 mole) de $C_6H_5-C \equiv C-N(C_2H_5)_2$ dans 15 cm³ de dioxanne, on ajoute 3,5 g (0,035 mole) de cyclohexanol et 200 mg de BF₃, dilués dans 15 cm³ de dioxanne. Après l'addition, le mélange est agité 1 h.

On contrôle par infra-rouge la disparition des bandes d'absorption caractéristiques de l'ynamine et de l'alcool à 2220 et 3600cm⁻¹, et par RMN l'apparition d'un singulet $\delta =CH-$ à 4,7 ppm caractéristique de l'adduit suivant:



On verse à nouveau 200 mg de BF_3 et l'on porte le milieu réactionnel 1 h à reflux.

Le dioxanne et le cyclohexène formé, sont évaporés sous un vide de 15 mm de Hg. et recueillis dans un piège refroidi par un bain acétone-carboglace.

Le contenu du piège est dosé comme précédemment (RMN et CPV) et également par décoloration de 4,3 g de Br_2 en solution dans CCl_4 .

Le rendement en cyclohexène est de 75%.

Obtention des Δ_2 et Δ_3 menthènes.

On additionne 7,8 g de menthol (0,05 mole), 600 mg d'éthérate de BF_3 , dilués dans 20 cm³ de dioxanne à 8,6 g (0,05 mole) de $\text{C}_6\text{H}_5\text{-Cl-C-N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ et 20 cm³ de ce même solvant.

On laisse le milieu réactionnel 1 h à température ambiante, puis on introduit 600 mg d'éthérate de BF_3 et on chauffe 1 h à reflux.

Le mélange est distillé sous pression réduite (25 mm Hg) on recueille la fraction bouillant entre 25 et 90°C. Celle-ci est rectifiée sur une colonne Nestor et l'on obtient 4,6 g d'un mélange de menthènes.

E_{25} 68°C

Rdt 70%

Les menthènes sont dosés et comparés en CPV (colonne cyanosilicone 20% chromosorb w, gaz vecteur hélium, 6 m, à 110°C) à des échantillons de $\Delta_1, \Delta_2, \Delta_3$ menthènes préparés respectivement selon (33, 34, 35)

On obtient 32% de  et 68% de 

Essai d'isomérisation des menthènes.

10 cm³ de dioxanne, 200 mg d'éthérate de BF_3 et 1 g d'un mélange de menthènes (75% de Δ_2 et 25% de Δ_3) sont portés 24 h à reflux.

Le dosage sur colonne cyanosilicone à 20% à 115°C, montre que le pourcentage des menthènes reste inchangé.

-C- ADDITION D'ALCOOLS ENCOMBRES ET DU PHENOL :

DIMERISATION DES YNAMINES.

Addition du néomenthol au N,N-diéthylamino phénylacétylène.

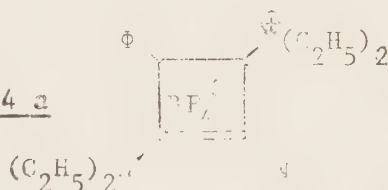
On ajoute 500 mg d'éthérate de BF_3 à une solution de 2,2 g (0,014 mole) de néomenthol (réf.19), 2,5 g (0,014 mole) de $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ et 15 cm³ de dioxanne. Puis l'on chauffe le mélange 48 h à reflux.

Les bandes caractéristiques en IR de l'alcool et de l'ynamine étant toujours présentes, on ajoute à nouveau 500 mg de BF_3 .

Le dioxanne est éliminé. On obtient 3,8 g d'un mélange de cristaux et d'huile.

On sépare:

- 1 g de cyanine 14 a



insoluble dans l'éther

F 156°C (cyclohexane-acétate d'éthyle)

Les caractéristiques physiques seront précisées plus loin.

- 800mg de borate de néomenthyle $\text{B}(\text{OC}_{10}\text{H}_{19})_3$, insolubles dans le méthanol.
- 2 g d'un mélange de néomenthol, N,N-diéthyl phénylacétamide et de polymères.

caractéristiques du borate de néomenthyle.

F 161°C (acétate d'éthyle)

analyse: $\text{C}_{30}\text{H}_{57}\text{O}_3\text{B}$

calc.% : C 75,59 H 12,05

tr. : 75,3 12,1

RMN (CCl_4)

$\delta_{\text{CH-O}}$ 4,5 ppm, pic large

Addition du méthyl-3 butène-1 ol-3 à la N,N-diéthyl phényléthynylamine

On additionne lentement une solution étherée de trifluorure de bore à un mélange de 8,6 g (0,05 mole) de $C_6H_5-C\equiv C-N(C_2H_5)_2$, 4,3 g (0,05 mole) de $(CH_3)_2C(OH)-CH=CH_2$ et 20 cm³ d'éther anhydre.

L'évolution du milieu réactionnel est suivie en infra rouge. L'addition est arrêtée lorsque l'absorption à 2220cm^{-1} due à la triple liaison disparaît du spectre. La quantité de BF_3 additionnée est alors voisine de 1 g.

Le précipité formé est filtré, recristallisé et pesé, soit:

4,1 g de cyanine 14a

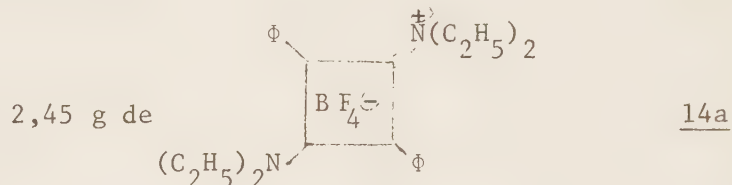
F 156°C (cyclohexane-acétate d'éthyle) Rdt 40%

La distillation du filtrat donne 4,4 g de N,N-diéthyl phényl-acétamide. ($E_{0,1}^{92^\circ\text{C}}$.)

Synthèse de la cyanine 14a

On fait tomber goutte à goutte une solution contenant 0,8 g (0,09 mole) de phénol, 1,65 g (0,012 mole) d'éthérate de BF_3 et 10 cm³ d'éther anhydre sur 3 g (0,0175 mole) de $C_6H_5-C\equiv C-N(C_2H_5)_2$ dilués dans 20 cm³ du même solvant.

Les cristaux formés sont filtrés et recristallisés. On obtient:



F 157°C (cyclohexane-acétate d'éthyle)

Analyse : $C_{24}H_{31}N_2BF_4$

Calc. % :	C 66,41	H 7,20	N 6,46	B 2,50
Tr. :	66,6	7,31	6,33	2,78

Caractéristiques physiques

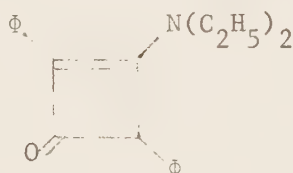
Infra-rouge ($CHCl_3$)

$\nu_{C=C}$ 1580 cm^{-1}

RMN (CDCl_3) $\delta_{\text{CH-}}$ 5,4 ppm, s, 1HHydrolyse du fluoroborate 14a : synthèse de la N,N-diéthylamino-3diphényl-2,4 cyclobutène-2 one-1 15

On porte à reflux 5 h, 1 g ($2,3 \cdot 10^{-3}$ mole) de cyanine 14a solubilisé dans 10 cm³ de potasse alcoolique.

L'alcool est chassé et le résidu est repris par l'eau et l'éther. La phase étherée est décantée, lavée à l'eau et séchée sur SO_4Na_2 .

Le solvant éliminé, on isole 250 mg de la cyclobuténone 1515

F 119°C (cyclohexane)

Rdt 38%

Analyse $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{ON}$

Calc. % :	C 82,42	H 7,27	N 4,82
Tr. :	82,2	7,37	5,05

Caractéristiques physiquesInfra-rouge (CCl_4) $\nu_{\text{C=O}}$ 1740 cm^{-1} $\nu_{\text{C=C}}$ 1610 cm^{-1} ultraviolet ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) λ_{max} 220 nm ($\epsilon = 18.000$) λ_{max} 278 nm ($\epsilon = 23.600$)RMN (CDCl_3) $\delta_{\text{CH-}}$ 4,55 ppm, s, 1H

-D- ADDITION D'ALCOOL CYCLOPROPANIQUE ET D'AMINE

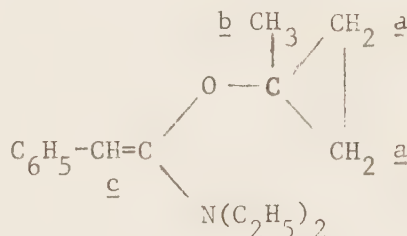
ALLYLIQUE : THERMOLYSE DES ADDUITS OBTENUS

Addition du(méthyl-1)cyclopropyl carbinol au N,N-diéthylaminophénylacétylène

On mélange selon la méthode A 6,05 g (0,035 mole) de $C_6H_5-C\equiv C-N(C_2H_5)_2$, 3,01 g de(méthyl-1)cyclopropyl carbinol(ref. 35), 250mg d'éthérate² de BF_3 et 30 cm³ d'éther anhydre.

On recueille sous 0,1mm de Hg la fraction distillant entre 95°C et 105°C, soit 6,5g.

Cette fraction est un mélange (dosé en RMN) de 25% de N,N-diéthylphénylacétamide et de 75% de l'adduit suivant:



RMN (CCl_4)

δ_{Ha}	entre 0,3 et 0,5 ppm, massif, 4H
δ_{Hb}	1,2 ppm, singulet 3H
δ_{Hc}	4,6 ppm, singulet 1H

Cette fraction portée 14 h à ébullition du xylène reste inchangée. Elle se décompose si les conditions de la thermolyse sont plus dures (12 h à 230°C) sans donner d'amide éthylénique.

Synthèse du N,N-diéthylamino-1 N-phényl N-allyl amino-1 phényl-2

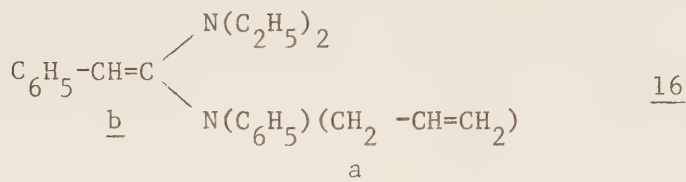
éthylène 16

On introduit progressivement 6,66 g (0,05 mole) de $C_6H_5-NH-CH_2-CH=CH_2$ et 300 mg de BF_3 en solution dans 10 cm³ d'éther anhydre à 8,6 g de $C_6H_5-C\equiv C-N(C_2H_5)_2$ dilués dans 15 cm³ du même solvant. L'addition terminée, le mélange est distillé. On obtient :

12,4 g d'un liquide visqueux bouillant entre 100 et 150°C

sous 0,1 mm de Hg.

La rectification donne 11,5 g d'aminol de cétène 16



E_{0,09} 138°c

Rdt 75%

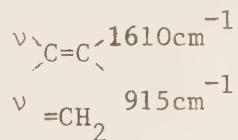
Analyse C₂₁H₂₆N₂

Calc. % : N 9,15

Tr. : 9,10

Caractéristiques physiques

Infra-rouge (film)



RMN (CCl₄)

δ_{Ha} 3,9 ppm, d, 2H

δ_{Hb} 5,05 ppm, s, 1H

Pyrolyse de 16. Formation de la N² phényl N¹, N¹-diéthyl phényl-2

penténamidine-4 17

3 g de l'aminol de cétène 16 (0,01 mole) sont chauffés 4 h à 280°c. Le spectre RMN du produit montre l'absence des signaux caractéristiques de 16 (3,9 et 5,05 ppm) et l'apparition d'un triplet centré à 4,25 ppm, et d'un massif entre 2,5 et 3 ppm dû à l'amidine 17 qui n'a pu être isolée pure.

Chapitre 3 - BIBLIOGRAPHIE

+++++

- 1) - a) K. C. BRANNOCK, R. D. BURPITT, V. W. GOODLETT, et J. G. THWEATT, J. Org.Chem. 1963, 28, 1465.
b) G. BERCHTOLD et G. UHLE, J. Org. Chem. 1963, 28, 1459
- 2) - a) J.D. ROBERTS, Special Publication, J. Chem. Soc., 1958, 12, 111.
b) H. E. SIMONS, A. G. ANASTASSIOU, In M.P.CAVA et M. MITCHELL, Cyclo-butadiene and related compounds, Academic Press. N.Y. 1967, P. 394.
- 3) - J. FICINI, C. BARBARA, Bull. Soc. Chim. 1964, 871.
- 4) - H.G. VIEHE, R. FUKS, M. REINSTEIN, Angew. Chem. int. ed.1964, 3, 581
- 5) - J. FICINI, A. KRIEF, Tetrahedron Letters, 1968, 39, 4143.
- 6) - a) J. FICINI, A. KRIEF, Tetrahedron Letters 1967, 26, 2497; ibid. 1968, 8, 947; ibid. 1969, 18, 1427; ibid. 1970, 11, 885.
b) J. FICINI, J.P. GENET, C.R. Acad. Sci. 1970, 270, 650.
c) J. FICINI, J. BESSEYRE, J. D'ANGELO, C. BARBARA, C. R. Acad. Sci. 1970, 271, 468.
d) J. FICINI, J. POULIQUEN, J. Amer. Chem. Soc. 1971, 93, 3295.
- 7) - V. WOLF, et F. KOWITZ, Ann. Chem. 1960, 628, 33.
- 8) - J. FICINI et C. BARBARA, Tetrahedron Letters, 1966, 52, 6425.
- 9) - a) M.E. KUEHNE, and P.J. SHEERAN, J. Org. Chem. 1968, 33, 4406
b) J. FICINI, J.P. GENET, Tetrahedron Letters, 1971, 19, 1565.
- 10) - C. FEUGEAS, D. OLSCHWANG, Bull. Soc. Chim. 1968, 4985.
- 11) - a) H. MEERWEIN, W. FLORIAN, N. Schön, G. STOPP, Ann. Chem. 1961, 641, 1
b) A. E. WICK, D. FELIX, K. STEEN, A. ESCHEMOSER, Helv. Chim.Acta. 1964, 47, 2425.
c) D. FELIX, K. STEEN, A. ESCHEMOSER, Helv. Chim. Acta. 1969, 52, 1030.

- d) H. MUKFELDT, R.S. SCHNEIDER, J.B. MOOBERRY, J. Amer.Chem.Soc.1966, 88, 3670.
- e) D. F. MORROW, T. P. CUBERTSON, R. M. HOFER, J. Org. Chem. 1967, 32, 361.
- f) D. J. DAWSON, R.E. IRELAND, Tetrahedron Letters, 1968, 1899.
- g) W. SUCROW, Angew. Chem. 1968, 80, 626.
- 12) - S. M. Mc ELVAIN, H. I. ANTHERS, S. M. SHAPIRO, J. Amer.Chem.Soc.,1942, 64, 2525.
- 13) - O. MARTENSON, et E. NILSON, Acta. Chem. Scand. 1960, 14, 1129.
- 14) - a) P.G. GASSMAN et B. L. FOX, J.Org.Chem. 1966, 31, 982.
b) H.L. NEEDLES et R. E. WHITFIELD, J.Org.Chem.1966, 31, 989
- 15) - T. CUVIGNY, H. NORMANT, C. R. Acad. Sci. 1969, 268, 1380.
- 16) - T. CUVIGNY et H. NORMANT, Bull. Soc. Chim. 1961, 2423.
- 17) - a) W. SUCROW, W. RICHTER, Chem. Ber. 1971, 104, 3679.
b) W. SUCROW, B. SCHUBERT, W. RICHTER, M. SLOPIANKA, Chem.Ber.1971, 104, 3689.
- 18) - a) E. N. MARVELL, J.L. STEVENSON and J. ONG, J.Amer.Chem.Soc.1965, 87, 1267.
b) H. L. GOERING, W. I. KIMOTO, J.Amer.Chem.Soc.1965, 87, 1748.
c) W. S. JOHNSON, L. WERTHEIMANN, W. R. BARTLETT, T.J. BRUCKSON, TSUNG-TEE-LI, J. FAULKNER, M.R. PETERSEN, J.Amer Chem. Soc. 1970, 92, 741.
- 19) - W. HUCKEL, W. TAPPE, et G. LEGUTKE, Ann. Chem. 1940, 543, 191.
- 20) - W.M. DEHN, K. E. JACKSON, J. Amer.Chem.Soc. 1933, 4286.
- 21) - N. L. Mc NIVEN, J. READ, J. Chem.Soc. 1952, 2067.
- 22) - H. G. VIEHE, R. FUKS, R. BUIJLE, R. MERENYI et J.F. OTH, Angew. Chem. Int. Ed. 1967, 6, 77.
- 23) - R. GOMPPER, G. SEYBOLD, Angew. Chem. Int. Ed. 1968, 7, 824.
- 24) - J. NIEUWENHUIS, J.F. ARENS, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 1958, 77, 761.
- 25) - a) W.E. TRUCE, R.H. BAURY, P.S. BAILEY, Tetrahedron Letters, 1958, 54, 5651.
b) M. DELAUNOIS, L. GHOSSEZ, Angew. Chem. Int. Ed. 1969, 8, 72.

- 26) - D. OBI Z, Thèse de spécialité, Fac. Sci. Paris 1968.
- 27) - a) J. FICINI, N. LUMBROSO-BADER, J. POULIQUEN, Tetrahedron Letters, 1968, 4139.
- b) J. FICINI et J. POULIQUEN, C.R. Acad. Sci. 1969, 268, 1446.
- 28) - a) S. MARCIENKIEWICZ, J. GREEN, P. MMALIS, Tetrahedron, 1961, 14, 208.
- b) R. K. HILL, N. W. GILMAN, Tetrahedron Letters, 1967, 15, 1421.
- 29) - H.G. VIEHE, R. FUKS, M. REINSTEIN, Angew. Chem. 1964, 76, 571.
- 30) - H. NORMANT, C. R. Acad. Sci. 1955, 240, 314.
- 31) - P. MAITTE, Bull. Soc. Chim. 1959, 499.
- 32) - H. BURTON, J. Chem. Soc. 1929, 455.
- 33) - J. COLONGE, E. DUROUX, Bull. Soc. Chim. 1940, 465.
- 34) - W. HUCKEL, Ann. Chem. 1939, 537, 113.
- 35) - Y. ARMAND, R. PERRAUD, J.L. PIERRE, R. ARNAUD, Bull. Soc. Chim. 1965, 1893.

=+=+=+=+=+=+=

C O N C L U S I O N

Au cours de ce travail, nous avons décrit une synthèse des ynamines par alcoylation des aminoacétylures de lithium $\text{Li-C}\equiv\text{C-N(R')}(R'')$, quelle que soit la nature des groupements R' et R'' portés par l'azote. La variété des radicaux R (H, alcoyl, $-\dot{\text{C}}-\text{OH}$, Cl, etc...) introduits par alcoylation fait de cette synthèse une des méthodes les plus générales de préparation des ynamines.

Nous avons réalisé la synthèse de quelques ynamines particulières, les éneynediamine et diynediamines.

L'étude de la réactivité de ces composés aminoacétyléniques a montré que ceux-ci étaient d'excellents substrats, sujets aux réactions de cycloaddition et donnant facilement des réactions d'addition.

L'addition des alcools allyliques nous a permis de préparer de nombreuses amides γ éthyléniques, amides où la place de la double liaison est fixée sans ambiguïté, méthode particulièrement intéressante dans le cas des α β cyclényl carbinols, où la double liaison créée est exocyclique.

Les ynamines peuvent être aussi utilisées comme agent de déshydratation des alcools dans des conditions relativement douces.

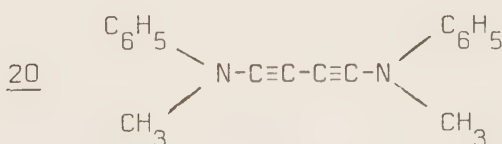
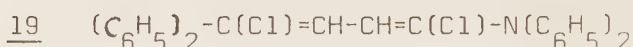
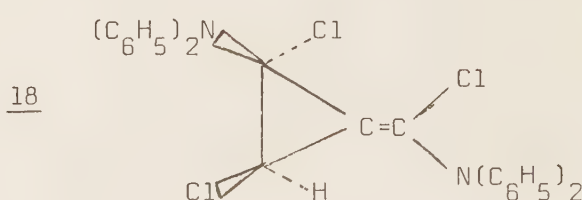
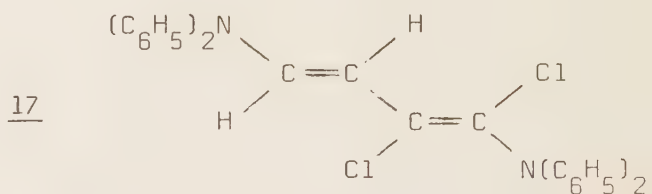
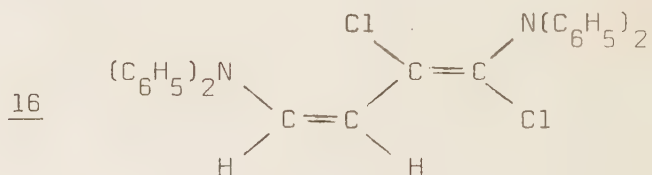
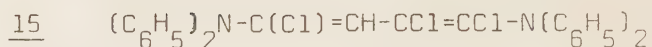
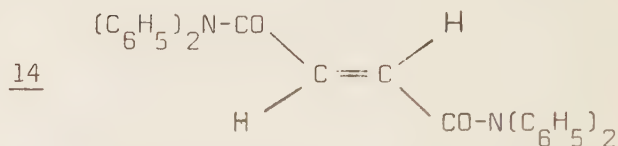
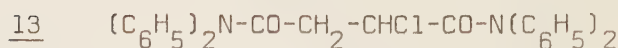
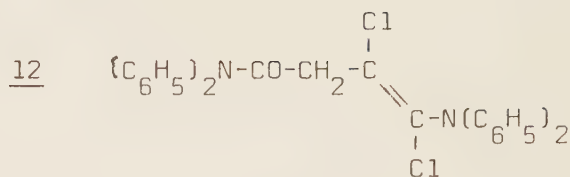
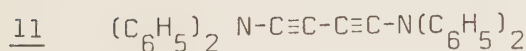
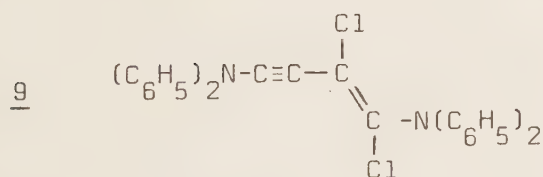
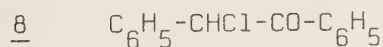
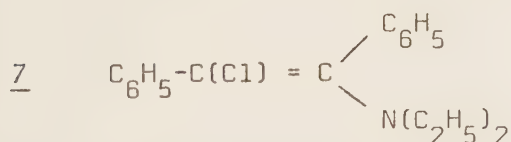
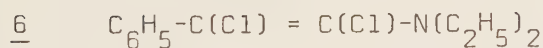
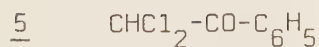
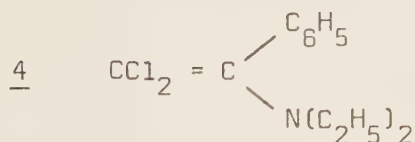
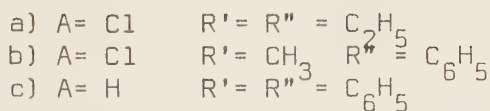
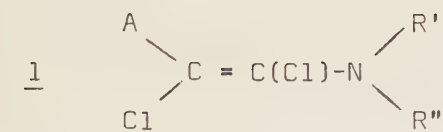
Nous avons apporté une méthode de synthèse originale de dérivés cyclobuténiques.

Nous avons enfin noté un des rares cas de transposition de Claisen où l'hétéroatome est un atome d'azote.

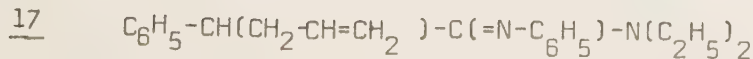
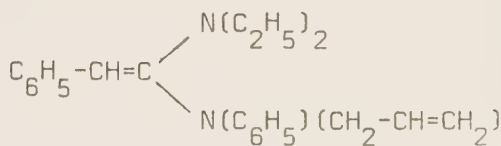
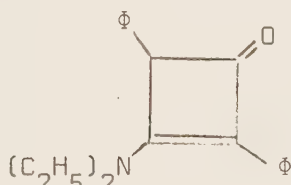
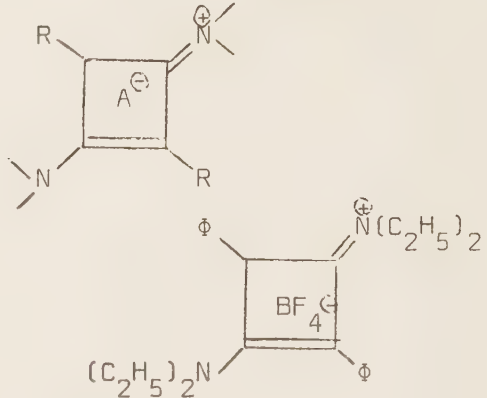
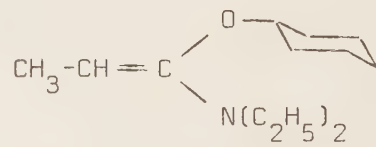
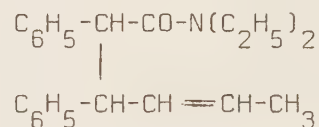
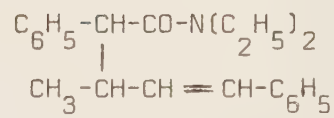
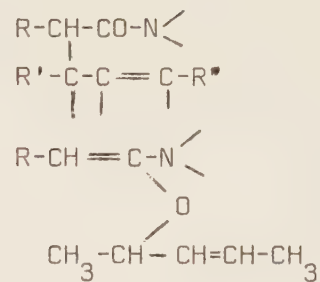
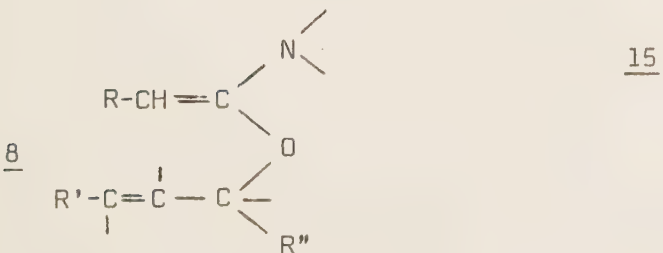
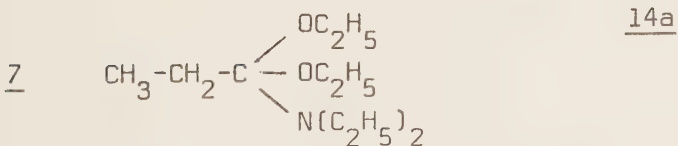
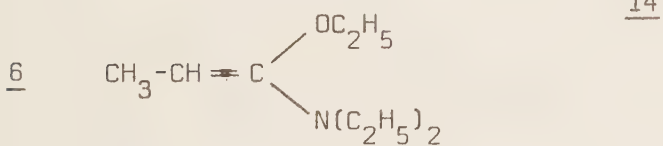
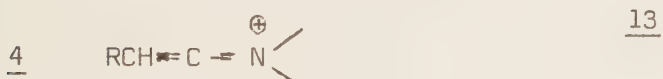
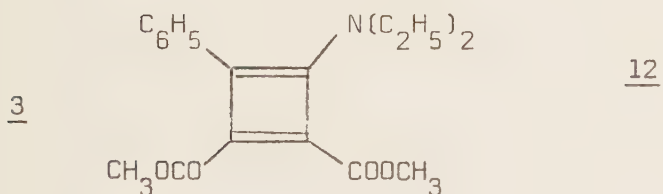
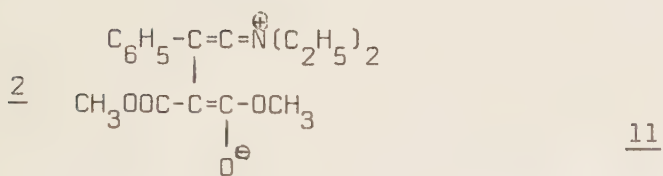
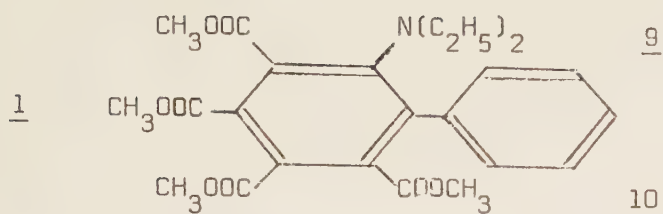
- FORMULES du CHAPITRE 1 -

- 1 $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}\equiv\text{C}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$
- 2 $\text{CCl}_2=\text{CCl}-\text{N}(\text{R}')(\text{R}'')$
- 3 $\text{Li}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{N}(\text{R}')(\text{R}'')$
- 4 $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(\text{Cl})=\text{C}(\text{Cl})-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$
- 5 $\text{CCl}_2=\text{C}(\text{Cl})-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)$
- 6 $\text{CCl}_2=\text{C}(\text{Cl})-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$
- 7 $\text{CHCl}=\text{C}(\text{Cl})-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$
- 8 $\text{CCl}_2=\text{C}(\text{Cl})-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array}$
- 9 $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(\text{Cl})=\text{C}(\text{Cl})-\text{N}(\text{CH}_3)_2$
- 10 $\text{Cl}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{N}(\text{R}')(\text{R}'')$
- 11 $\text{nBu}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{N}(\text{R}')(\text{R}'')$
- 12 $\text{Li}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$
- 13 $\text{Li}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)$
- 14 $\text{Li}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array}$
- 15 $\text{Li}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$
- 16 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{OH})-\text{C}\equiv\text{C}-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$
- 17 $\text{Cl}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$
- 18
$$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \quad \quad \text{Cl} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \quad \text{CO}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{array}$$

- FORMULES DU CHAPITRE 2 -



- FORMULES DU CHAPITRE 3 -



UNIVERSITE de PARIS VI
II, Quai Saint Bernard - Paris 5

SERVICE DE LA SCOLARITE
Bureau des Enseignements du 3e Cycle

tél. 336.25.25 et 325.12.21

PERMIS D'IMPRIMER

DOCTORAT : . . . DOCTORAT. ES. SCIENCES

THESE DE : PHYSIQUES

NOM : . . Monsieur BARBARA

Prénoms : . . . Claude

né le 19 mars . . 19 38 à . . COURS Dép^t : NIEVRE

1ère THESE : Les Ynamines - synthèse générale. réactivité : cycloaddition,
addition de composés à hydrogène mobile.

2e THESE (Propositions faites par l'Université) :

Vu et Approuvé

PARIS, le 10 Avril 1972.

Le Président

de l'Université de PARIS VI



